

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71- Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**L'utilizzo di carbonati come reagenti per la sintesi
"green" di derivati fenolici: l'esempio del
2-fenossi-1-etanolo**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

Tommaso Tabanelli

Relatore:

Prof. Fabrizio Cavani

Co-Relatori:

Prof. Paolo Righi

Dott. Paolo Ziosi

I sessione

Anno Accademico 2011/12

PAROLE CHIAVE

green chemistry

fenolo

etilencarbonato

2-fenossi-1-etanolo

catalisi eterogenea

mordenite

Indice

Capitolo	Pagina
1. Introduzione	
1.1 La “green” chemistry: un nuovo approccio alla funzionalizzazione di substrati fenolici.....	1
1.2 Il fenolo, molecola di partenza per la chimica.....	4
1.3 L’anidride carbonica, reagente per ottenere composti chimici.....	6
1.4 L’utilizzo dei carbonati come reagenti chimici: il dimetilcarbonato (DMC).....	10
1.5 Il 2-fenossi-1-etanolo, utilizzi e attuale metodo di produzione.....	14
1.6 L’utilizzo di catalizzatori eterogenei: zeoliti e mordeniti.....	16
2. Obiettivo del lavoro di tesi	
Lo scopo.....	20
3. Risultati e discussione	
3.1 Composti chimici, nomenclatura e sigle utilizzate.....	22
3.2 Introduzione all’errore sperimentale: confronto tra errore analitico ed incertezza sulle condizioni di reazione.....	23
3.3 La nostra reazione, meccanismo ipotizzato.....	24
3.4 Screening delle condizioni di reazione.....	25
3.4.1 Identificazione dei sottoprodotti di reazione.....	25
3.4.2 Screening sulla temperatura ottimale di reazione.....	27
3.4.3 Screening sul rapporto molare di alimentazione dei reagenti.....	29
3.4.4 Screening sulla quantità di catalizzatore.....	32
3.5 Attività catalitica: mordeniti SAR-13 e SAR-200 a confronto.....	34
3.6 La catalisi da un punto di vista industriale: prove di riciclo.....	37
3.7 Rilascio di sodio da parte del catalizzatore.....	39
3.7.1 Prove di leaching.....	39
3.7.2 Assorbimento atomico per l’analisi del Na.....	41

3.8 Studio dell'effetto auto-catalitico.....	43
3.9 Effetto della presenza di acqua nel batch di reazione.....	45
3.10 Test di ottimizzazione ai fini di una produzione industriale.....	47
3.11 Confronto tra catalisi omogenea ed eterogenea.....	49

4. Discussione dei risultati e considerazioni finali

Conclusioni.....	52
------------------	----

5. Parte sperimentale

5.1 Metodo di conduzione generale delle reazioni e reattoristica utilizzata.....	56
5.2 Caratterizzazione dei prodotti sintetizzati.....	57
5.2.1 Analisi mediante gas cromatografia.....	58
5.2.2 Analisi alla GC-massa.....	59
5.2.3 Analisi NMR.....	60
5.3 Analisi del leaching di sodio mediante assorbimento atomico.....	62

6. Bibliografia

Bibliografia.....	66
-------------------	----

1. Introduzione

1.1 La “green” chemistry: un nuovo approccio alla funzionalizzazione di substrati fenolici

Le problematiche incontrate nei processi di funzionalizzazione di substrati aromatici sono ben conosciute, ma solo dal punto di vista della chimica “classica” e non in una più moderna ottica di sintesi maggiormente ecosostenibile.

Negli anni i regolamenti e le leggi in materia di sicurezza, intesa sia per il lavoratore esposto in prima persona che per l’ambiente in senso lato, sono divenute sempre più restrittive e le tecnologie sempre più avanzate: questo ha spinto l’industria chimica verso nuove vie di sintesi in grado di abbattere al meglio i costi in termini ambientali, energetici e delle materie prime, senza comunque nuocere all’aspetto economico.

I dodici principi alla base della “green” chemistry sono i seguenti:

- 1) Sviluppare processi che non generano rifiuti;
- 2) Progettare reazioni che massimizzano l’incorporazione dei reagenti nei prodotti finali, ossia massimizzare l’economia atomica (AE);
- 3) Sviluppare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici;
- 4) Progettare composti (prodotti finiti, materiali) non tossici;
- 5) Usare solventi meno tossici e più sicuri;
- 6) Ottimizzare l’efficienza energetica dei processi;
- 7) Utilizzare materie prime rinnovabili;
- 8) Nelle sintesi multistadio, evitare l’utilizzo di gruppi protettivi;
- 9) Sviluppare processi catalitici anziché stechiometrici;
- 10) Produrre composti (materiali etc) degradabili facilmente (non persistenti o bioaccumulanti);
- 11) Sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi;
- 12) Sviluppare processi intrinsecamente sicuri.

Da notare come questo nuovo approccio prediliga la prevenzione al pericolo piuttosto che la protezione alle sue possibili conseguenze.

Negli ultimi tempi sta diventando di fondamentale e sempre crescente importanza la problematica di svincolare la chimica e la tecnologia in genere dall'utilizzo di fonti di energia e materie prime di origine fossile. Queste oltre agli alti costi in termini ambientali generati lungo tutto il ciclo di vita (dall'estrazione all'utilizzo finale) hanno un tempo di recupero dell'ordine dei milioni di anni e sono dunque destinate a finire.

Sebbene attualmente la chimica interessi solo il 7% del mercato del petrolio, la crisi degli ultimi anni ha portato ad un interesse crescente nei confronti di un utilizzo di materie prime rinnovabili in grado di sostituire i derivati del petrolio come punto di partenza delle vie di sintesi (Tabella 1).

Le biomasse, materie prime rinnovabili di origine prevalentemente vegetale, stanno assumendo un ruolo preponderante come punto di partenza per una nuova "bioraffineria" che sia in grado di portare alla produzione di nuovi combustibili, nuovi composti chimici ed a materiali innovativi.

Alcuni esempi di processi che sfruttano le biomasse per produrre energia sono riportati in tabella (Tabella 2).

Tuttavia la produzione di carburanti da biomasse non è ancora competitiva rispetto ai tradizionali combustibili fossili, e questo concede alla chimica un ruolo determinante nel rendere la bioraffineria realmente applicabile ed economicamente vantaggiosa.

L'obiettivo è quello di partire dalle nuove "bio" molecole piattaforma, generate tramite tecniche prevalentemente fermentative, e riuscire ad ottenere composti ad alto valore aggiunto così da giustificare l'effettiva utilizzazione delle biomasse.

BIOMASSE	PRODUZIONE	DETTAGLI
a) foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalpti)	50 miliardi di tonnellate/anno	Di queste, 6 miliardi di tonnellate sono di origine vegetale:
b) rifiuti legnosi (residui di foreste, segatura, ecc)	di cui: 75% carboidrati	62% per alimentazione umana
c) raccolti di prodotti ricchi in zuccheri (barbabietola e canna da zucchero, ecc)	20% lignina	33% per energia e usi domestici
d) raccolti di prodotti ricchi in amido (mais e frumento)	5% oli, grassi, proteine, terpeni, alcaloidi, acidi nucleici	5% altri usi
e) raccolti di prodotti erbosi e legno-cellulosici		
f) raccolti di prodotti oleosi (semi di		

girasole, colza, soia, arachidi, ecc) g) scarti di agricoltura (paglia) h) residui solidi urbani i) residui di lavorazione industriale (industria alimentare)		
FONTI FOSSILI	PRODUZIONE	DETTAGLI
petrolio 44% carbone 31% gas 25%	7.3 miliardi di tonnellate/anno	Di cui: 93% in energia e combustibili 7% in chimica

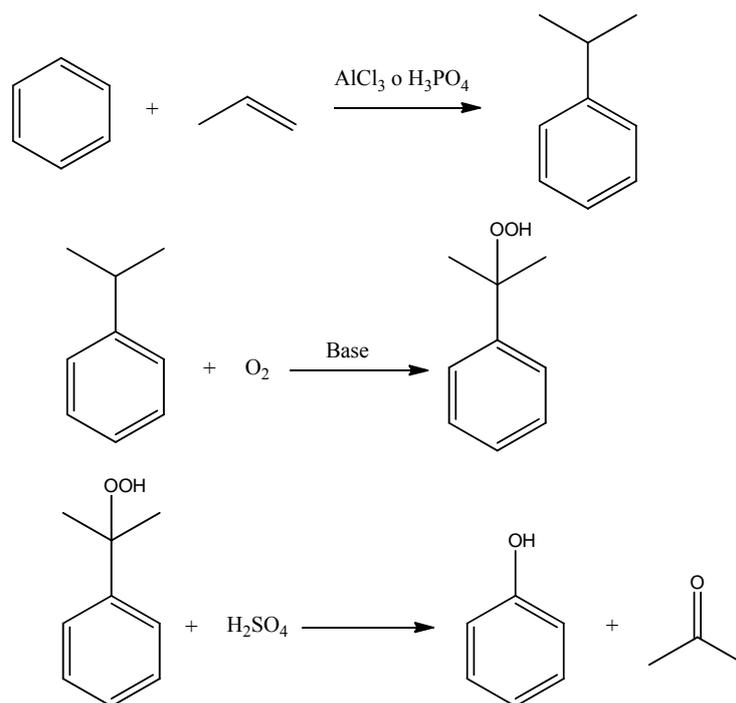
Tabella 1: biomasse e fonti fossili a confronto

Attuali processi di conversione di biomasse in energia			
Tipo di biomasse	Processo di conversione	Prodotto	Utilizzo
Piante oleaginose $H_2O > 35\%$	Esterificazione degli olii	Biodiesel	Motori diesel
Materiali legnosi $H_2O \leq 35\%$, $C/N > 30$	Combustione	Calore	Riscaldamento, Energia elettrica
Liquami zootecnici $H_2O > 35\%$ $20 \leq C/N \leq 30$	Digestione anaerobica	Biogas, 60% metano	Riscaldamento, Energia elettrica
Piante zuccherine (barbabietola, sorgo, ecc) $15 \leq H_2O \leq 90\%$ C/N qualunque	Fermentazione degli zuccheri in alcool etilico	Etanolo	Motori a benzina

Tabella 2: attuali processi riguardanti l'utilizzo di biomasse nella produzione di energia

formazione dell'idroperossido di cumene (CHP); questo tipo di ossidazione è resa possibile in quanto l'intermedio radicalico principale è di tipo terziario, reso ancor più stabile in quanto collegato direttamente all'anello aromatico. Inoltre gli unici sottoprodotti che si ottengono sono acetone ed acetofenone (sostanza utilizzata in cosmesi).

Infine, trattando l'idroperossido con acido solforico, si ottiene la disproporzione di quest'ultimo a fenolo ed acetone¹ (Schema 2).



Schema 2: sintesi del fenolo

Ad oggi si stanno studiando e sperimentando nuove vie di sintesi del fenolo a partire da biomasse. La lignina infatti, la parte più rigida nonché struttura portante dei composti legnosi, non è altro che un complesso polimero costituito da unità fenoliche e loro derivati. Caratterizza circa il 20% delle biomasse attualmente prodotte ogni anno e si trova principalmente nella parete cellulare delle cellule vegetali. Una volta separata tramite frazionamento da cellulosa ed emicellulosa, gli altri due polimeri organici contenuti nei vegetali ed utilizzati per la produzione rispettivamente di carta e zuccheri semplici, la lignina viene disgregata tramite intensi attacchi acidi.

Una metodologia di depolimerizzazione completa a composti fenolici è tuttavia ancora in corso di sperimentazione.

1.3 L'anidride carbonica, reagente per ottenere composti chimici

La necessità di ridurre l'emissione e il progressivo accumulo di anidride carbonica in atmosfera è uno dei temi più attuali.

L'aumentare della concentrazione di CO₂ e di altri gas serra (es CH₄) infatti è considerata una delle cause principali del progressivo riscaldamento globale del nostro pianeta.

Queste molecole sono in grado di assorbire le radiazioni infrarosse che la superficie terrestre emette durante la notte, impedendone la fuoriuscita verso la troposfera.

Si stima che il contenuto di CO₂ in atmosfera si aggiri attorno alle 750 miliardi di tonnellate, mentre il ciclo naturale del carbonio ne coinvolge circa 180 miliardi di tonnellate ogni anno.

L'ammontare della CO₂ emessa dalle attività umane invece si aggira attorno alle 7 miliardi di tonnellate all'anno, corrispondenti ad un'eccedenza rispetto al naturale ciclo del carbonio del 3.9%².

L'utilizzo dell'anidride carbonica come reagente nell'industria chimica rappresenta, assieme all'utilizzo di tecnologie più efficienti e pulite, un'interessante approccio a metodologie di sintesi innovative meno costose in termini di utilizzo di carbonio ed energia.

L'anidride carbonica è stata utilizzata nell'industria chimica sin dalla seconda metà del diciannovesimo secolo e nuove applicazioni sono tutt'ora oggetto di ricerca e studio.

Negli ultimi anni, ad esempio, sta trovando crescente applicazione come fluido per il lavaggio a secco, come refrigerante, come estinguente per incendi, per il trattamento delle acque e nell'industria agro alimentare, dove è utilizzata come additivo per bevande o come agente fumogeno. Inoltre la CO₂ supercritica viene utilizzata come solvente per reazioni, produzione di nano particelle e cristalli ed estrazioni in ambito alimentare (estrazione della caffeina per la produzione del decaffeinato)³.

Circa 120 milioni di tonnellate di CO₂ all'anno sono attualmente convertite in composti chimici⁴.

Le reazioni coinvolte sono suddivisibili in 4 macrocategorie:

- mineralizzazione inorganica: per la formazione di carbonati inorganici e pigmenti;
- carbossilazioni organiche: per la sintesi di carbossilati, esteri, lattoni (-COOR), carbammati (-NCOOR), isocianati e urea (-NCO) e infine carbonati lineari o ciclici (ROCOOR);

- riduzione a gas di sintesi: per ottenere monossido di carbonio e idrogeno per l'ulteriore sintesi di metanolo, acido formico o alcani (reazione di Fischer Tropsch);
- reazioni biochimiche: conversioni che sfruttano le proprietà di certi microorganismi per la formazione di prodotti quali ad esempio acido succinico, formico, idrocarburi, carboidrati ecc.

In particolare il consumo industriale su larga scala dell'anidride carbonica è essenzialmente dovuto alle seguenti sintesi.

Produzione di urea: attualmente circa 90 milioni di tonnellate di urea all'anno vengono prodotte a partire da CO₂ tramite un meccanismo comprensivo di due passaggi ad alta temperatura (da 150 a 200°C) e pressione (da 150 a 250 bar).

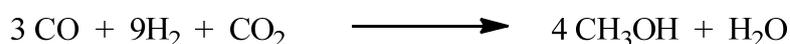
Il primo passaggio consiste nella formazione del carbammato di ammonio a partire da ammoniaca e CO₂, che successivamente subirà la deidratazione ad urea (Schema 3).

Questa è poi utilizzata come fertilizzante in agricoltura, come additivo per mangimi animali o per la formazione di resine.



Schema 3: produzione di urea

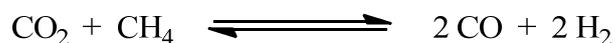
Produzione di metanolo: commercialmente il metanolo viene prodotto in grandi quantità (40 milioni di tonnellate all'anno) a partire da gas di sintesi contenente una piccola parte di anidride carbonica come additivo. La reazione è catalizzata da ossidi di rame e zinco supportati, dotati di grande reattività e selettività (Schema 4).



Schema 4: produzione di metanolo

Tuttavia l'idrogenazione diretta dell'anidride carbonica per la produzione di metanolo è al momento una delle conversioni catalitiche più studiate. Infatti questa, oltre ad essere la via più economica, produrrebbe come unico sottoprodotto di rilievo, acqua. Purtroppo, la termodinamica di questo processo non sarebbe così favorevole come quella a partire da gas di sintesi, e a tutt'oggi le rese e le selettività ottenute risultano inferiori al 40%.

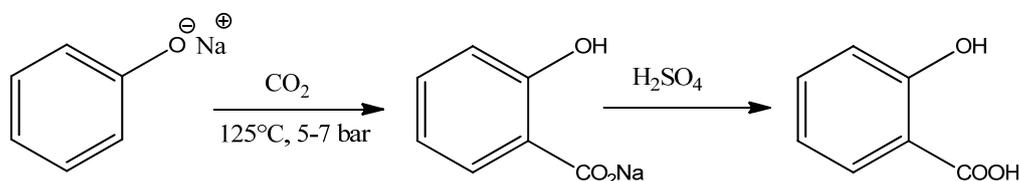
Un'altra via utilizzata per lo sfruttamento della CO₂ è caratterizzata dal dry reforming con metano per la produzione di gas di sintesi (Schema 5).



Schema 5: dry reforming a gas di sintesi

Carbonati inorganici: l'anidride carbonica viene catturata dall'atmosfera utilizzando degli assorbenti basici, spesso gli stessi idrossidi dei cationi di cui si vogliono ottenere i corrispettivi carbonati. I più commercializzati sono rispettivamente il sodio carbonato e bicarbonato, il calcio, il potassio e il magnesio carbonato.

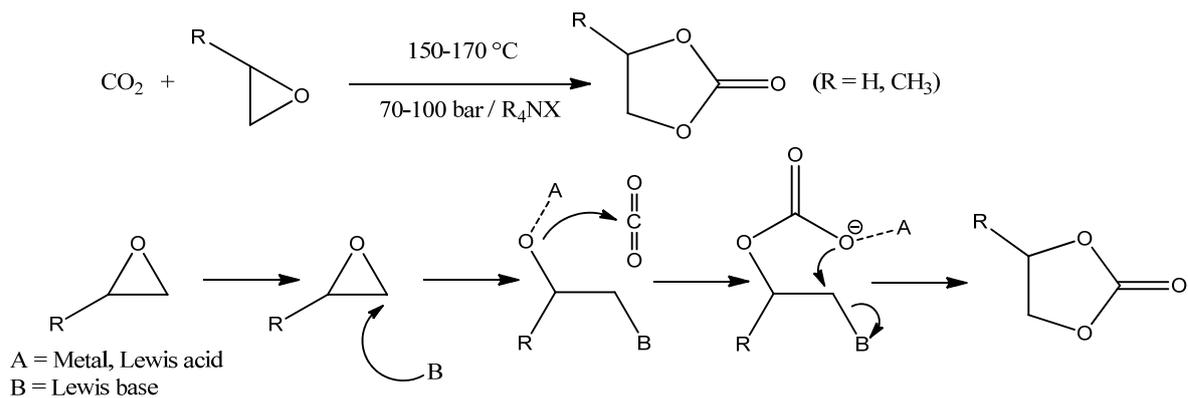
Acido salicilico: una delle più importanti sintesi che coinvolgono la CO₂ è la preparazione dell'acido salicilico, un'importante intermedio per la produzione dell'acido acetilsalicilico (aspirina) (Schema 6). La reazione detta di Kolbe-Schmitt è stata utilizzata in industria sin dal 1874, da allora la resa è aumentata da circa il 50% al 90%. Questo è stato reso possibile introducendo l'anidride carbonica a più elevate pressioni (5-7 bar).



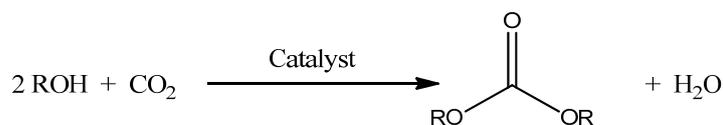
Schema 6: reazione di Kolbe-Schmitt per la sintesi di acido salicilico

Carbonati organici: la CO₂ è in grado di reagire con gli epossidi in presenza di un sale di ammonio quaternario di un alogenuro (R₄NX) per dare il corrispondente carbonato (Schema 7). In questo modo si ottengono carbonati ciclici dotati di un'alta temperatura di ebollizione e in grado di trovare molte applicazioni come solventi. Inoltre, sono in grado di reagire con una vasta serie di nucleofili. Ad esempio, possono reagire con ammine o ammoniaca per formare i rispettivi carbammati. Questi potranno poi essere a loro volta convertiti in poliuretano, un materiale versatile con un alto valore commerciale.

La sintesi di carbonati organici lineari è tuttora oggetto di ricerca, tuttavia questi possono essere prodotti dalla reazione di condensazione tra alcoli e CO₂ con una catalisi a base di complessi di stagno (Schema 8).



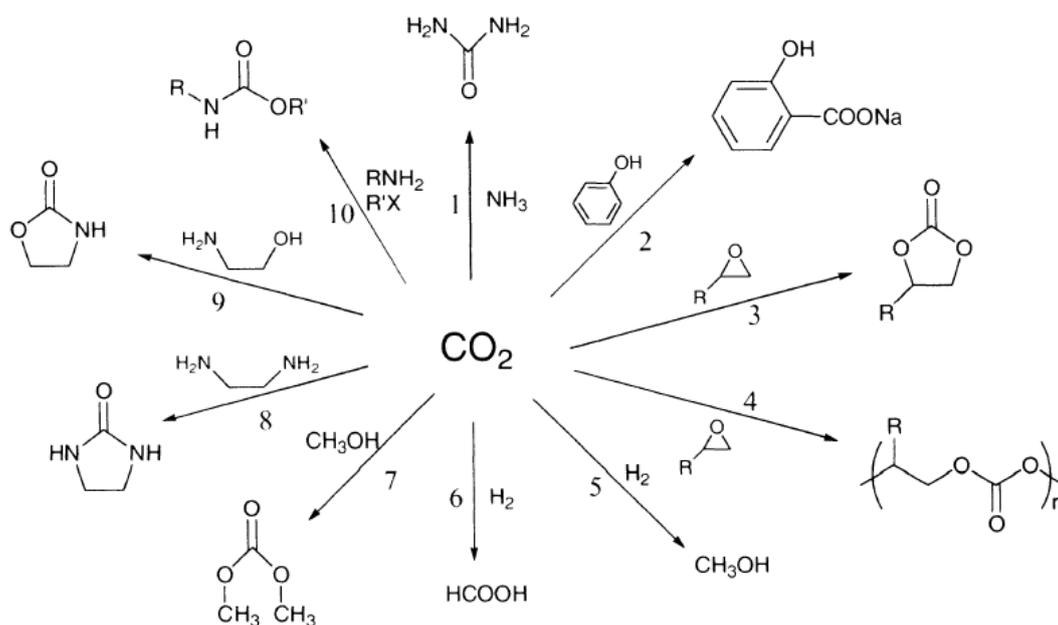
Schema 7: sintesi di carbonati ciclici da CO_2 ed epossidi e meccanismo di reazione



Schema 8: sintesi di carbonati lineari tramite condensazione tra alcoli e CO_2

Concludendo si è illustrato come l'anidride carbonica sia un reagente già largamente utilizzato dall'industria chimica sin dalla fine dell'800 (Schema 9).

La ricerca di nuove metodologie pulite e l'utilizzo di vie di sintesi che coinvolgano l'incorporazione della CO_2 nei prodotti finali possono essere strumenti efficaci al fine di diminuire, anche se in piccola parte, le emissioni di gas serra nell'atmosfera a seguito delle attività umane, oltre a far ottenere reagenti "green" per la messa a punto di una nuova chimica più sostenibile.



Schema 9: reazioni per l'incorporazione della CO_2 nei composti chimici

1.4 L'utilizzo dei carbonati come reagenti chimici: il dimetilcarbonato (DMC)

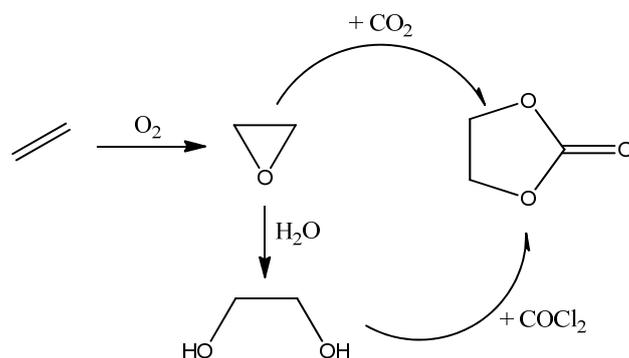
I carbonati organici sono particolari molecole caratterizzate dal gruppo funzionale R-O-C(O)O-R.

Si suddividono a seconda della loro struttura in carbonati ciclici e lineari, entrambe le categorie sono interessanti dal punto di vista industriale e attualmente vengono prodotte principalmente a partire da fosgene, per un mercato complessivo di circa 18 milioni di tonnellate all'anno.

Tuttavia, vista la tossicità e pericolosità di questi processi, stanno diventando sempre più rilevanti le vie di sintesi a partire dall'anidride carbonica. Questa metodologia soprannominata "The green carbonyl route" permette infatti, oltre all'abbandono di un reagente altamente tossico come il fosgene, di ridurre l'emissione di CO₂ in atmosfera di circa sette volte (0,92t per tonnellata di prodotto contro le 6,62 tonnellate attuali).⁵

Infatti questa è in grado di reagire con anelli epossidici portando alla formazione del rispettivo carbonato ciclico (Schema 10). I catalizzatori attualmente più utilizzati sono sali di ammonio quaternario con alogenuri (Et₄NBr) e ioduro di potassio (KI). In particolare la catalisi eterogenea basata sul KI porta ad una conversione totale dell'eossido con una selettività del 99% per il prodotto carbonato ciclico monomero.

L'utilizzo di catalizzatori a base di alluminio o zinco, invece, oltre all'utilizzo di CO₂ supercritica promuove la polimerizzazione diretta a policarbonati.



Schema 10: sintesi dell'EC a confronto

I carbonati ciclici più sintetizzati sono:

- etilencarbonato (EC), il più diffuso e semplice tra i carbonati ciclici, viene utilizzato come solvente in preparati per la farmaceutica e la cosmesi e come elettrolita nelle batterie al litio;
- propilene carbonato (PC);
- cicloesano carbonato (CC);
- stirene carbonato (SC).

Questi trovano applicazione industriale soprattutto come monomeri per la sintesi di polimeri (policarbonati e polioli), per la sintesi di idrossiesteri e idrossiammine e come componenti per materiali complessi.

I carbonati lineari più comunemente utilizzati sono essenzialmente tre:

- dimetil carbonato (DMC);
- diallil carbonato (DAC);
- difenil carbonato (DPC).

In particolare il DPC viene prodotto a partire da fenolo e fosgene e viene successivamente fatto reagire con bisfenolo A per l'ottenimento del corrispondente polimero bisfenolo A policarbonato.

Tuttavia, tra tutti i carbonati, quello che trova il più ampio utilizzo nella chimica è senza dubbio il DMC, il più leggero tra i carbonati lineari, che viene utilizzato anche come solvente, come elettrolita nelle batterie al litio (assieme ad EC) e come additivo per carburanti.

Il dimetil carbonato infatti è un composto versatile che rappresenta una valida ed ecologica alternativa come reagente sia per reazioni di metilazione, andando a sostituire reagenti come gli alogenuri alchilici (RX) e il dimetil solfato (DMS); sia per reazioni di metossicarbonilazione sostituendo un reagente tossico e pericoloso come il fosgene.

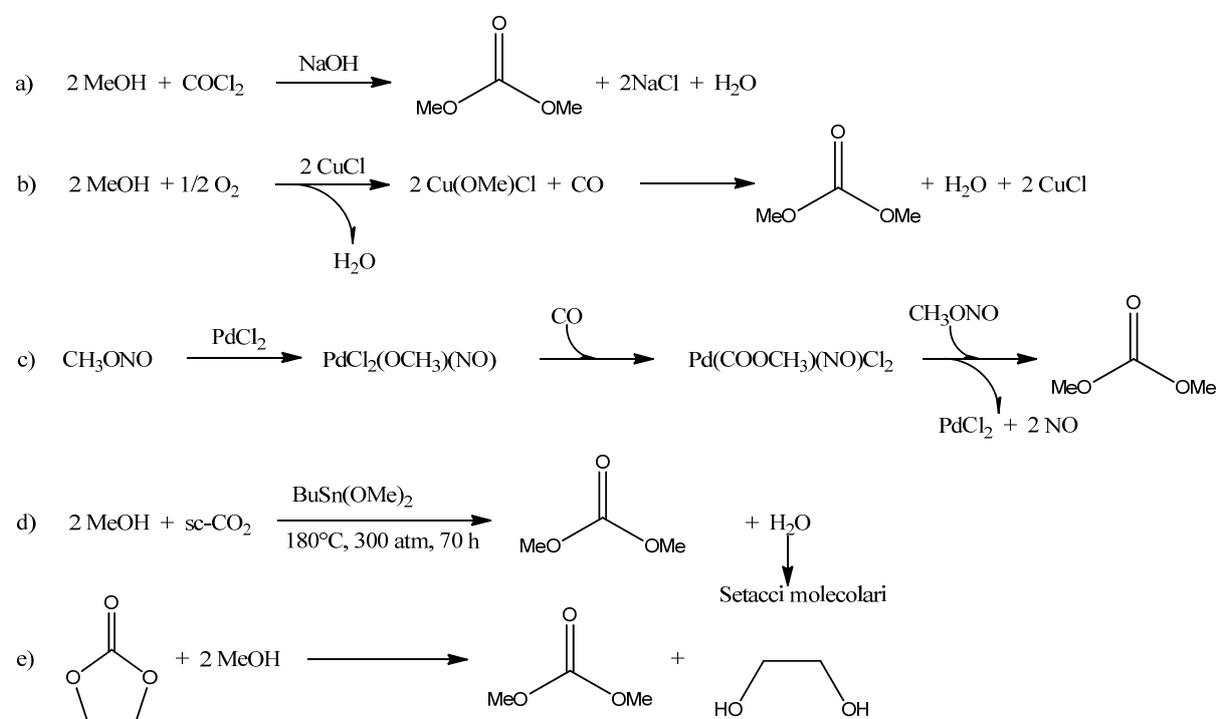
Infatti il DMC è prima di tutto un composto non tossico, biodegradabile, senza effetti irritanti o mutagenici né per contatto né per inalazione, è classificato come un liquido infiammabile che tuttavia può essere maneggiato in maniera sicura senza speciali precauzioni.

Inoltre la vecchia via sintetica, che prevedeva la produzione di DMC a partire da metanolo e fosgene (Schema 11a), è stata progressivamente abbandonata a partire dalla seconda metà degli anni '80 a favore di una sintesi più pulita che prevede la carbonilazione ossidativa e catalitica del metanolo con ossigeno attraverso un processo sviluppato da Enichem (Italia) e UBE (rispettivamente Schema 11 b, c).

Nondimeno sono state studiate numerose alternative per la sintesi di questo composto come ad esempio la reazione di trans esterificazione dell'etilencarbonato con metanolo e la reazione di condensazione diretta tra alcoli ed anidride carbonica (Schema 11 e, d). Quest'ultima ottiene come unico sottoprodotto acqua che tuttavia induce l'idrolisi dell'estere e la decomposizione del catalizzatore a base di stagno impedendo il raggiungimento di alte rese.

L'utilizzo di CO₂ supercritica assieme all'introduzione di setacci molecolari in grado di separare tempestivamente l'acqua dall'ambiente di reazione ha migliorato notevolmente la reazione permettendo di raggiungere il 50% di conversione del metanolo.

Le varie vie di sintesi del DMC sono riportate nello schema 11.



Schema 11: le diverse vie di sintesi del DMC

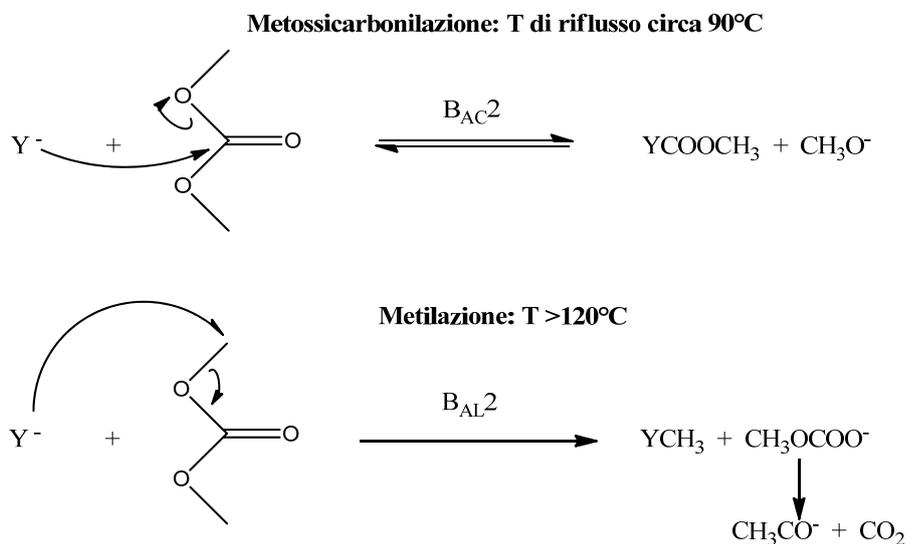
Dal punto di vista della reattività chimica poi, il DMC dimostra di essere un reagente versatile, dotato di una reattività modulabile dipendente dalle condizioni di reazione.

In presenza di una vasta gamma di substrati nucleofili, quali ad esempio composti fenolici, ammine primarie, tioli, solfoni ecc indicati in seguito genericamente come Y, il DMC può reagire sia come agente metilante che metossicarbonilante.

Si è infatti osservato come a temperatura di refluxo (circa 90°C) il carbonato dia composti essenzialmente mediante carbossimetilazione del substrato tramite un meccanismo di B_{AC}2 (bimolecular, base-catalyzed, acyl cleavage, nucleophilic substitution), mentre a

temperature più elevate (solitamente maggiori di 160 °C) predilige la reazione di metilazione del substrato tramite un meccanismo di B_{AL}2 (bimolecular, base catalyzed, alkyl cleavage, nucleophilic substitution).⁶

I due meccanismi sono mostrati nello schema 12.



Schema 12: meccanismi di reazione del DMC

Inoltre utilizzando una catalisi basica, basata ad esempio su zeoliti (faujasiti), il processo di metilazione procede con una inaspettata selettività (maggiore del 99% a conversione completa) verso il prodotto monometilato, un risultato impossibile utilizzando i reagenti di alchilazione tradizionali.⁷

Per di più questi processi spesso non necessitano di solventi in quanto lo stesso DMC agisce contemporaneamente da reagente e solvente per molti substrati organici e questo, assieme all'utilizzo di una catalisi eterogenea, contribuisce ulteriormente ad abbattere i rifiuti di processo.

1.5 Il 2-fenossi-1-etanolo, utilizzi e attuale metodo di produzione

Il 2-fenossietanolo (CAS 122-99-6, Figura 1) è un composto organico che a temperatura ambiente si presenta come un liquido oleoso incolore.

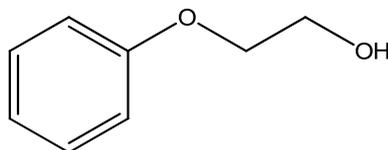


Figura 1: struttura del 2-fenossi-1-etanolo

Per la sua versatilità trova svariate applicazioni. Viene comunemente utilizzato come solvente, ad esempio per il processo di produzione dell'acetato di cellulosa (Cellosolve), per coloranti ed inchiostri e per resine.^{8, 9}

Inoltre è un'importante intermedio nella sintesi di plasticizzanti per polimeri, farmaci e fragranze.

In quest'ultimo settore in particolare viene utilizzato sia come solvente organico per le altre componenti, sia come agente chimico in grado di fissare e preservare il profumo, tal quale oppure eventualmente esterificato con acido isobutirrico, sia come agente antibatterico. E' infatti caratterizzato da un bilanciato, sebbene blando, range di azione contro batteri, fermenti e muffe.

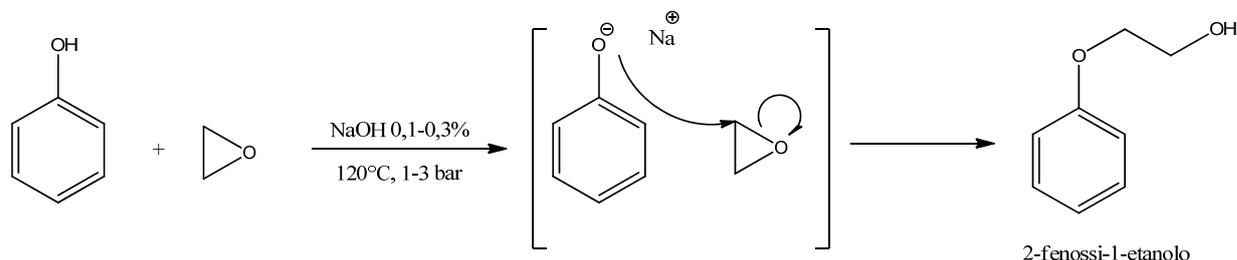
In particolare formulati comprendenti oltre al 2-fenossietanolo anche il 2-feniletanolo, il d-citronellolo ed il geraniolo, sono caratterizzati da una fragranza dotata di un ottimo profumo di rosa.

Attualmente viene prodotto a livello industriale a partire da fenolo ed ossido di etilene tramite una catalisi basica omogenea. Sono state descritte reazioni che utilizzano una vasta gamma di composti basici (ammoniaca, urea, ammine ecc), tuttavia quelli più sfruttati nei processi attuali sono gli idrossidi di metalli alcalini e in special modo l'idrossido di sodio (range tra lo 0,1-0,3% in peso).

La reazione con soda viene tipicamente condotta ad una temperatura di 110-130°C e ad una pressione di 1-3 bar.^{10, 11}

Inoltre, al fine di aumentare la selettività nei confronti del prodotto monoetossilato, i reagenti vengono alimentati in maniera equimolare oppure modulando l'aggiunta di epossido.

La sintesi appena descritta (Schema 13) solo negli Stati Uniti porta alla produzione di circa 7000 tonnellate di 2-fenossietanolo ogni anno.



Schema 13: attuale sintesi del 2-fenossietanolo

I brevetti^{10,11,12} studiati riportano conversioni di processo (probabilmente realizzate riciclando il fenolo non convertito) superiori al 99% con selettività rispetto al prodotto mono alchilato variabile, a seconda delle condizioni di reazione utilizzate, tra 88 e 96%. La selettività non totale, che implica sottoprodotti da smaltire, è uno dei vari limiti di questa metodologia di produzione “classica”.

Le altre limitazioni riguardano, in primo luogo, la sicurezza per l’impianto e gli addetti.

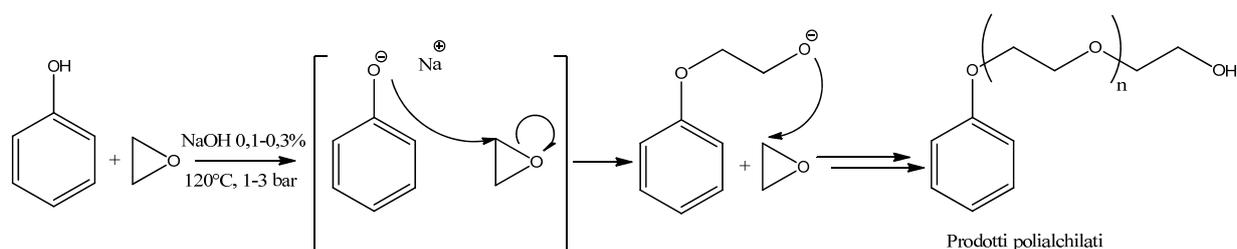
Infatti l’utilizzo di un reagente come l’ossido di etilene (OE, CAS 75-21-8) caratterizzato dall’essere altamente infiammabile, reattivo, tossico, irritante per cute, occhi e vie respiratorie, in grado di provocare il cancro ed alterazioni genetiche merita particolari precauzioni: sistemi di sicurezza, allarmi e attrezzature adeguate ad ospitare gas in pressione.

In secondo luogo l’utilizzo della catalisi omogenea genera un aumento considerevole dei rifiuti prodotti dalla sintesi; questi sono dovuti all’utilizzo di tecniche e solventi necessari alla neutralizzazione e separazione del catalizzatore dal prodotto di reazione.

Separazione che nondimeno risulta essere difficoltosa; infatti il 2-fenossietanolo così prodotto non può essere utilizzato tal quale nell’industria delle fragranze in quanto anche tracce di soda (ppm) residue nel prodotto contribuiscono a conferirgli uno sgradevole e pungente odore metallico.

Infine, risulta chiaro che la forte reattività dell’ossido di etilene, unita alla maggiore reattività dell’alcolato prodotto rispetto al fenato di partenza possano favorire, se non vengono adeguatamente controllate le condizioni di reazione, le reazioni consecutive dando origine a composti poli alchilati caratterizzati da catene anche molto lunghe (viene riportato nei brevetti l’ottenimento di sottoprodotti polialchilati con catene lunghe fino a 80 unità etileniche).

Il meccanismo della reazione descritta è proposto di seguito (Schema 14).



Schema 14: meccanismo reazione “classica” con epossido

1.6 L’utilizzo di catalizzatori eterogenei: zeoliti e mordeniti

Un punto fondamentale della “green” chemistry è l’utilizzo di catalizzatori eterogenei in quanto portano ad una notevole serie di vantaggi:

- una più agevole separazione del catalizzatore dal grezzo di reazione (filtrazione, centrifugazione);
- eliminazione dei problemi legati alla corrosione degli impianti presenti nei casi di catalisi omogenea;
- adattabilità ai processi in continuo (catalizzatori supportati, letto fisso, trascinato ecc);
- riduzione della contaminazione dei prodotti di reazione;
- forte abbattimento della generazione e quindi del successivo smaltimento dei rifiuti.

In particolare le zeoliti sono minerali con struttura di alluminosilicati cristallini di formula generale di $(M^{n+}_{x/n}) [Al_xSi_yO_{2x+2y}]^{x-} \cdot zH_2O$. Sono costituiti da unità elementari tetraedriche di $Si^{IV}O_4$ e $Al^{III}O_4$ legate tra di loro tramite atomi di ossigeno a ponte (gli spigoli del tetraedro); inoltre a causa del diverso stato di valenza dell’alluminio è presente una carica negativa che viene compensata da cationi.

Il più comune è il sodio (Na^+), seguito da ioni come il potassio (K^+), il calcio (Ca^{2+}) ed il magnesio (Mg^{2+}).

Esistono diverse tipologie di zeoliti e possono essere sia di origine naturale che sintetica.

Sono caratterizzate da una struttura aperta, porosa, composta da cavità e canali che possono avere diverse dimensioni ma il cui diametro è estremamente uniforme e riproducibile, una caratteristica unica che le distingue dagli altri catalizzatori solidi e dona

alle zeoliti delle proprietà uniche di selettività. Inoltre grazie alla mobilità degli ioni attraverso la loro struttura aperta, le zeoliti trovano larga applicazione come scambiatori di ioni.

Un metodo di classificazione di questi alluminosilicati è quello di suddividerli in base alle dimensioni dei pori rispettivamente in:

- microporose ($2.0 \text{ nm} \geq dp$);
- mesoporose ($2.0 \text{ nm} \leq dp \leq 50 \text{ nm}$);
- macroporose ($dp \geq 50 \text{ nm}$).

Sebbene grazie a questa porosità le zeoliti abbiano trovato ampio utilizzo come setacci molecolari nei confronti di piccole molecole (H_2O , CO_2 , NH_3), quelle di maggiore interesse e più sfruttate per reazioni chimiche sono senza dubbio le microporose, dotate di pori con diametro attorno a 1 nm.

Fattori come il rapporto Si/Al (che può andare da 1 a infinito), la temperatura, la pressione e il pH utilizzati per la sintesi influenzano fortemente le proprietà finali del solido.

In particolare cambiando il rapporto Si/Al si va a modificare la densità di carica negativa della struttura e di conseguenza la sua capacità di scambiare cationi, la densità e la forza dei siti acidi di Brønsted, la stabilità termica, la dimensioni delle celle unitarie della struttura e le sue caratteristiche di idrofilicità o idrofobicità¹³. Risulta infatti evidente come una zeolite con un rapporto Si/Al particolarmente basso, avendo una struttura ricca di atomi di alluminio, sarà caratterizzata da una notevole carica negativa che verrà neutralizzata dai corrispondenti controioni metallici; questo porterà il solido ad avere caratteristiche di idrofilicità più spiccate, viceversa nel caso opposto.

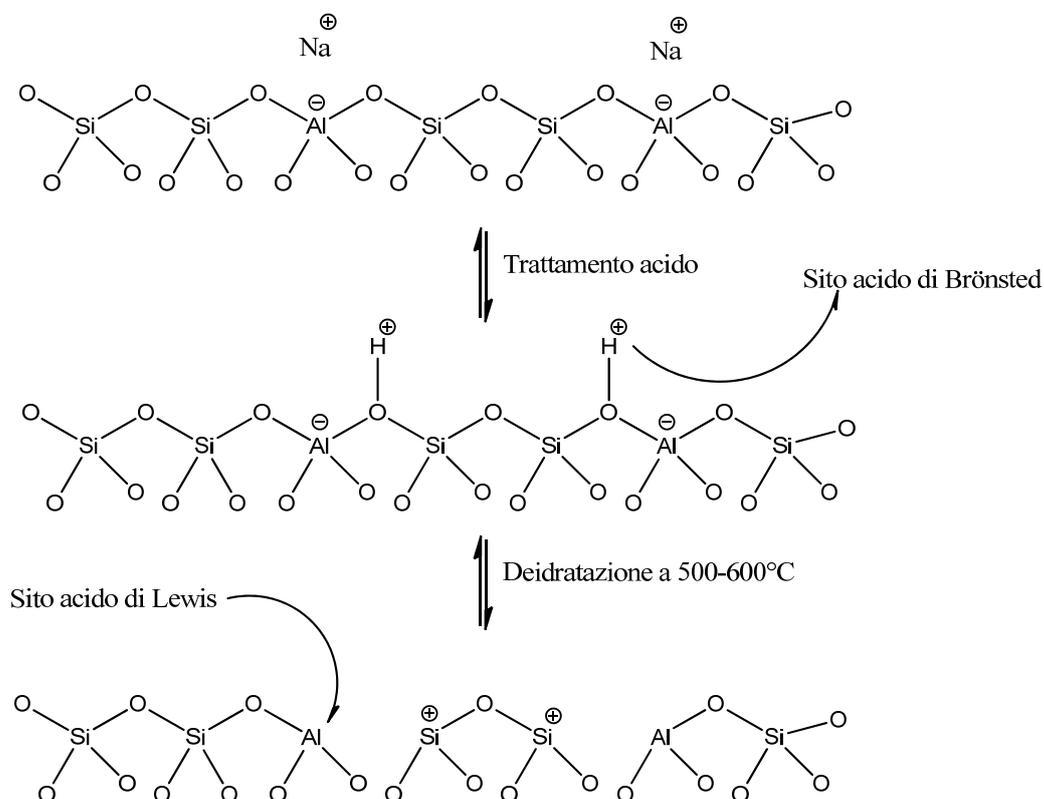
I cationi metallici, quando sono costituiti da metalli alcalini o alcalino-terrosi, forniscono alle zeoliti una certa basicità e questo permette il loro utilizzo per una vasta serie di reazioni.

In particolare, le zeoliti sintetiche vengono generalmente prodotte con ioni Na^+ per controbilanciare le cariche negative del reticolo cristallino. Tuttavia i cationi metallici possono essere agevolmente sostituiti da protoni tramite scambio ionico con una soluzione acquosa acida, dando luogo alla formazione di siti acidi di Brønsted. Ciò è possibile specialmente per zeoliti ad elevato rapporto Si/Al, questo perché generalmente questi minerali non sono stabili in soluzione acida e possono andare incontro ad un processo di dealluminazione che, soprattutto nei casi di zeoliti ricche in alluminio, può portare al collasso dell'intera struttura.

Per questo motivo attualmente si preferisce, al classico trattamento con una soluzione acquosa acida, una metodologia che prevede di protonare la zeolite con un sale d'ammonio quaternario, successivamente si scalda a 300-400°C in modo da rimuovere l'ammoniaca e lasciando il protone scambiato all'interno, secondo la reazione seguente.



Infine, riscaldando a 500-600°C, si elimina l'acqua trattenuta in corrispondenza dei siti acidi di Brønsted. Questa disidratazione porta alla formazione di alluminio (III) tri-coordinato che, con un suo orbitale molecolare privo di elettroni, è un sito acido di Lewis (Schema 15).



Schema 15: trattamento acido delle zeoliti

Come accennato in precedenza le zeolite trovano svariate applicazioni.

Vengono ad esempio utilizzate come agenti deidratanti; l'acqua infatti viene trattenuta dalle porosità della struttura e, una volta eliminata tramite riscaldamento sotto vuoto, la zeolite si comporta come agente essiccante.

Un'altra importante applicazione è quella di utilizzare questi composti come scambiatori di ioni. Le caratteristiche degli scambi ionici dipendono dal rapporto Si/Al, dal tipo di catione

e dai siti di coordinazione della zeolite ed avvengono sia sulla superficie esterna che su quella delle cavità interne.

Un altro esempio è dato dal loro impiego come setacci molecolari, grazie alle loro proprietà adsorbenti ed alla loro elevata area superficiale sono in grado, previa deidratazione, di adsorbire selettivamente piccole molecole.

Tuttavia il campo dove trovano il loro più ampio utilizzo e in cui sono maggiormente investigate le loro proprietà è la catalisi.

Esse infatti, oltre all'elevata area superficiale, sono dotate di grande stabilità e sono caratterizzate da un'elevata riproducibilità delle fasi di sintesi. Inoltre la loro microporosità altamente regolare e riproducibile, oltre alle loro proprietà adsorbenti le rendono particolarmente utili per indirizzare le reazioni verso il prodotto desiderato, dotato di una particolare geometria (shape selectivity).¹⁴

Sono noti tre tipi di selettività di forma (Figura 2):

- I. Selettività sui reagenti: infatti solo i composti di una certa forma ed entro le dimensioni limite dei pori riescono a diffondere all'interno e a reagire;
- II. Selettività sui prodotti: molto utile nel caso in cui il prodotto desiderato sia all'equilibrio con i suoi isomeri; infatti, solo il prodotto di una certa forma e dimensione riesce ad uscire, gli altri vengono trattenuti all'interno, donando alla reazione selettività molto elevate;
- III. Selettività sullo stadio di transizione: infatti se il complesso attivato di una reazione ha dimensioni superiori a quelle dei pori non può nemmeno formarsi, questo consente quindi di direzionare la sintesi verso un tipo di reazione piuttosto che un'altra.

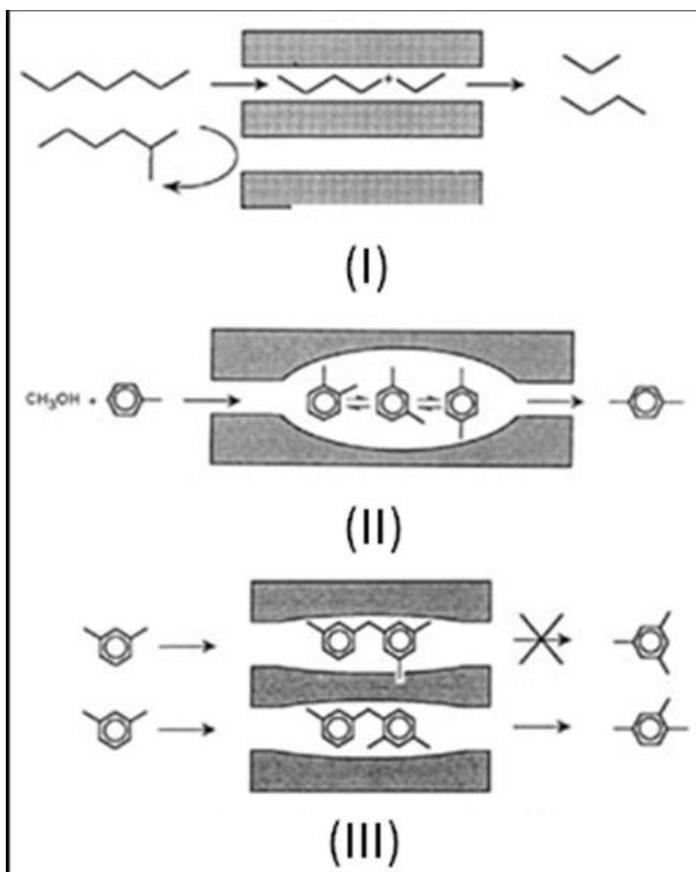


Figura 2: diversi esempi di selettività di forma

2. Obiettivo del lavoro di tesi

Lo scopo di questo elaborato, risultato di un tirocinio svolto all'interno del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali e del Dipartimento di Chimica Organica A. Mangini della Facoltà di Chimica Industriale di Bologna, è stato quello di investigare la reattività del fenolo nei confronti dell'etilencarbonato mediante l'utilizzo di diversi catalizzatori basici, sia omogenei che eterogenei, nell'ottica di una sintesi "green" maggiormente sostenibile per il 2-fenossi-1-etanolo.

Il principio ispiratore alla base di questo progetto è stato il processo Shell.¹⁵

Questo infatti prevede la sintesi di glicole etilenico a partire da etilencarbonato tramite metanolisi, ottenendo come unico sottoprodotto di reazione il dimetil carbonato (DMC), al contrario di altre metodologie sintetiche che prevedono l'apertura dell'ossido di etilene in ambiente acquoso e sono penalizzate da una bassa selettività (presenza di oligomeri di varia lunghezza, PEG); la selettività elevata nei confronti dell'etilenglicole, propria di questo processo, ci ha ispirato lo studio della reattività dell'etilencarbonato con altri tipi di substrati ed in particolare con il fenolo.

A tal fine si sono utilizzate come catalizzatori eterogenei le sodio mordeniti indicate col codice SAR-13 e SAR-200.

L'utilizzo della catalisi eterogenea permette infatti una considerevole diminuzione nella produzione di rifiuti di reazione, in quanto vengono eliminati i coprodotti associati al recupero del catalizzatore disciolto nell'ambiente di reazione.

Abbiamo inoltre deciso di non utilizzare alcun solvente (altro aspetto "green" della reazione).

Il non utilizzo di solventi è reso possibile proprio dall'impiego di un reagente versatile come l'etilencarbonato che, con una temperatura di fusione attorno ai 34-37 °C, si comporta esso stesso come solvente per il fenolo e per i successivi prodotti di reazione.

Inoltre, a differenza della sintesi industriale attualmente applicata, vengono eliminati sia l'uso di un reagente altamente reattivo e tossico come l'ossido di etilene, sia tutte le problematiche inerenti all'utilizzo della catalisi omogenea.

La soda infatti, oltre a dover essere neutralizzata a fine reazione, rimane nel 2-fenossietanolo prodotto conferendogli un pungente odore metallico che rende impraticabile il suo utilizzo nei settori della cosmesi e delle fragranze.

Utilizzando sistemi basici solidi, quindi recuperabili a fine reazione e facilmente separabili dal prodotto, si è voluto dimostrare come sia possibile ovviare a questo problema.

I sistemi utilizzati permettono inoltre di ottenere, nelle appropriate condizioni di reazione, valori di conversione, selettività e resa maggiori di quelle ottenute dal processo tradizionale.

3. Risultati e discussione

3.1 Composti chimici, nomenclatura e sigle utilizzate

Al fine di rendere più chiara e scorrevole la lettura di questo elaborato, facilitandone la comprensione, viene riportato di seguito l'elenco dei composti chimici utilizzati ed ottenuti, il nome IUPAC sarà successivamente abbandonato a favore di una nomenclatura comune o di sigle, utilizzate soprattutto nei grafici.

- Etilencarbonato, abbreviato in “EC”;
- fenolo, a volte abbreviato in “fen”;
- 2-fenossi-1-etanolo, comunemente nominato come 2-fenossietanolo o 2-fenox nei grafici;
- 2-(2-fenossietossi)etanolo, sottoprodotto di reazione, nominato BIS;
- 2-[2-(2-fenossietossi)etossi]etanolo, chiamato TRIS;
- bis(2-fenossietil)carbonato, citato successivamente come DIMERO;
- sodio, citato come Na.

Inoltre si sono utilizzate sigle sia per abbreviare i catalizzatori utilizzati, sia per riportare nei grafici gli andamenti, nel modo seguente:

- sodio mordenite caratterizzata da un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ uguale a 13, chiamata Na mordenite SAR-13, oppure solo SAR-13;
- sodio mordenite caratterizzata da un rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ uguale a 200, nominata Na mordenite SAR-200, oppure solo SAR-200;
- la conversione dei grafici viene riportata spesso con la lettera X, se non specificato ci si riferisce alla conversione del fenolo (reagente spesso limitante);
- la resa viene riportata con la lettera Y, se non specificato viene riferita al 2-fenossietanolo;
- la selettività viene riportata con la lettera S.

3.2 Introduzione all'errore sperimentale: confronto tra errore analitico ed incertezza sulle condizioni di reazione

Le numerose reazioni effettuate sono state condotte ed analizzate utilizzando sempre la stessa metodologia e la stessa strumentazione, questo per limitare al massimo l'incertezza e la variabilità delle analisi, al fine di rendere il più possibile riproducibili i risultati ottenuti.

Le analisi della reazione vengono effettuate prelevando una piccola aliquota di miscela reagente tramite pipetta in vetro dal reattore; di questa aliquota se ne prelevano, tramite micropipetta, 50 μ L e si portano a volume con acetone per HPLC in un matraccio da 10mL. Successivamente ne viene filtrata un'aliquota (circa 2 mL) con filtro per siringa in PTFE con maglie da 0,45 μ m e viene iniettata al GC tramite autocampionatore.

Al fine di fare chiarezza sulla diversa influenza che le fluttuazioni nelle condizioni operative di conduzione di reazione e il metodo di analisi utilizzato hanno sull'errore sperimentale, sono state svolte prove che ci permettessero il calcolo di entrambe le categorie di errore.

Infatti si è progressivamente scoperto come parametri quali la temperatura esatta del bagno e del refrigerante, la velocità di agitazione e la percentuale di acqua assorbita dalla miscela di reazione o adsorbita sul catalizzatore, abbiano un'influenza rilevante sull'andamento della reazione stessa e influenzino gli andamenti in maniera tale da rendere l'errore legato all'analisi trascurabile.

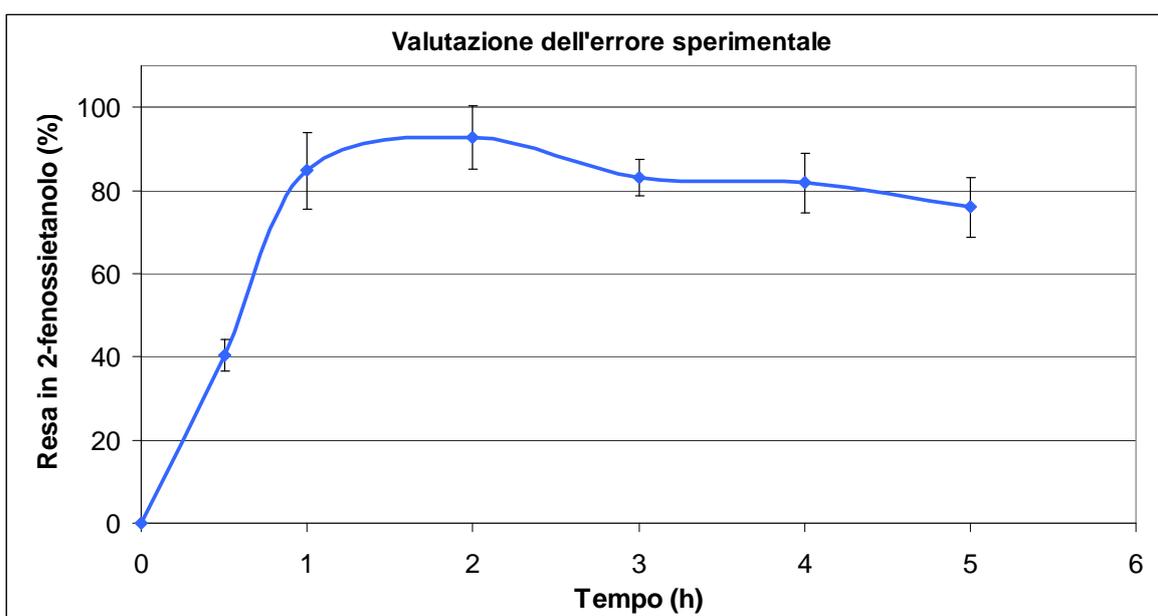


Grafico 1: andamento medio della resa in 2-fenossietanolo e rispettive bande di errore

Dal grafico riportato (grafico 1) si può osservare l'andamento medio della resa del prodotto principale, il 2-fenossietanolo, rispetto al tempo di conduzione della reazione.

Questa media è stata calcolata prendendo in considerazione tre prove, effettuate con metodo e strumentazioni identiche tra di loro (rispettivamente $T=210^{\circ}\text{C}$, e rapporti molari di alimentazione tra fenolo ed etilencarbonato = 1:4).

Le bande di errore riportate sono state quantificate calcolando la deviazione standard per ogni punto.

L'errore percentuale medio sulle misure è stato calcolato e si attesta attorno al 10%.

In particolare, dell'errore complessivo appena calcolato, se ne è determinato il contributo apportato dall'errore inerente all'analisi vera e propria dei campioni; questo è stato stimato effettuando l'analisi su diversi campioni prelevandoli dalla stessa miscela e allo stesso tempo di reazione.

Dalle prove effettuate l'errore percentuale legato alla sola analisi è stato calcolato essere di circa il 2%.

I calcoli effettuati dimostrano come l'errore dei risultati ottenuti non sia tanto dovuto al metodo scelto ed utilizzato per l'analisi delle miscele di reazione, bensì alle fluttuazioni dei parametri che influenzano la reattività del nostro sistema, o agli errori fatti nella preparazione del batch di reazione (per esempio, nella pesata dei reagenti).

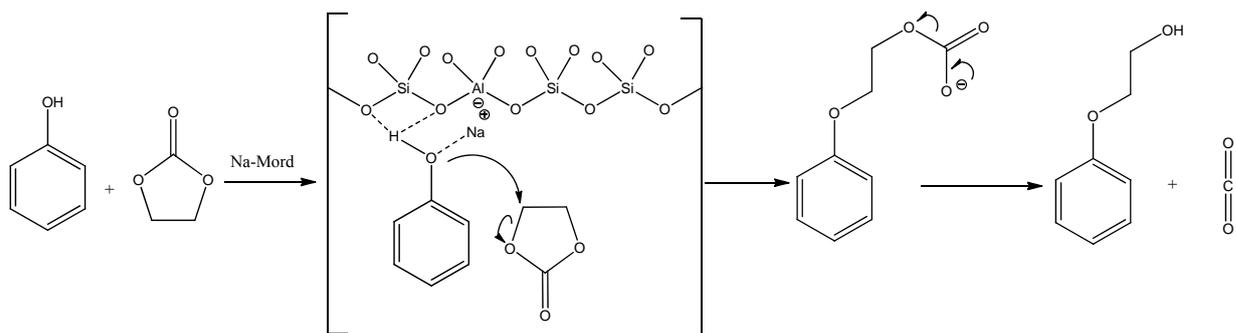
Questo ci ha permesso così di focalizzare maggiormente la nostra attenzione su questi parametri, al fine di limitare al massimo queste fluttuazioni, non sempre agevolmente controllabili

3.3 La nostra reazione, meccanismo ipotizzato

La reazione studiata ed illustrata in questo elaborato mostra come sia possibile l'ottenimento di una molecola versatile e dagli ampi utilizzi come il 2-fenossietanolo.

Questo viene sintetizzato a partire da fenolo ed etilencarbonato tramite reazione catalizzata da sodio mordeniti.

Il meccanismo di reazione, come mostrato nello schema 16, si discosta da quello proposto nel capitolo 1.5 per l'attuale sintesi industriale, dimostrandone le diverse potenzialità che verranno successivamente investigate.



Schema 16: meccanismo della reazione studiata

3.4 Screening delle condizioni di reazione

Durante il tirocinio che ha portato alla stesura di questo elaborato sono state investigate a fondo le condizioni di reazione (temperatura, agitazione, rapporti molarli di alimentazione, quantità di catalizzatore) e l'influenza che queste hanno sull'andamento della reazione stessa e sui sottoprodotti ottenibili, che sono stati analizzati ed identificati.

Inizialmente l'obiettivo è stato quello di ricercare le condizioni ottimali con cui la catalisi effettuata con la Na mordenite SAR-13 porta ai massimi valori di conversione e selettività. Dopodiché si è passati a studiare l'attività di un'altra Na mordenite, la SAR-200, confrontandone le capacità catalitiche.

3.4.1 Identificazione dei sottoprodotti di reazione

Sono stati separati ed identificati i seguenti composti: a conversioni molto elevate si osserva la formazione del composto bi-alchilato (BIS) e raramente, nel caso delle condizioni più spinte, quella del composto tri-alchilato (TRIS). Tuttavia è facile osservare la formazione di un sottoprodotto pesante, il carbonato lineare di due molecole di fenossietanolo: il bis(2-fenossietil)carbonato (DIMERO) (Figura 3). È importante osservare che non si ha formazione di sottoprodotti poli-alchilati caratterizzati da lunghe catene alchiliche sull'ossigeno fenolico, a differenza di quanto si ottiene in catalisi omogenea. Per la caratterizzazione di prodotti e sottoprodotti (dati NMR e GC-MS) si rimanda alla parte sperimentale di questo elaborato.

Il primo passaggio consiste nell'attacco dell'ossidrilico fenolico al carbonio elettrofilo dell'etilencarbonato, analogamente a quanto avviene nella formazione del 2-fenossietanolo; tuttavia in questo caso non avviene la decarbossilazione. Il gruppo terminale è quello di un acido carbossilico che andrà, nel secondo stadio, ad esterificare una molecola di prodotto per dare il sottoprodotto descritto.

La particolare struttura del dimero lo rende disponibile per il suo possibile riutilizzo.

Infatti in ambiente acido è in grado di scindersi portando così alla formazione del prodotto 2-fenossietanolo desiderato.

Questo consentirebbe di aumentare ulteriormente la selettività finale del processo complessivo; si rende però necessario uno stadio successivo di idrolisi del sottoprodotto in condizioni acide.

3.4.2 Screening sulla temperatura ottimale di reazione

Inizialmente si è volutamente scelto di lavorare in forte eccesso sia di catalizzatore, il 50% in peso di SAR-13 rispetto al fenolo, che di etilencarbonato, utilizzando un rapporto molare di alimentazione tra i reagenti di 1 / 4 (fenolo/etilencarbonato).

Questa scelta era mirata alla volontà di studiare il solo effetto della temperatura di reazione.

Sono state effettuate diverse prove a varie temperature, rispettivamente 180, 210 e 250°C, studiando l'andamento della resa in 2-fenossietanolo in funzione del tempo.

Le curve di "isoresa" ottenute sono riportate nel grafico successivo (Grafico 2).

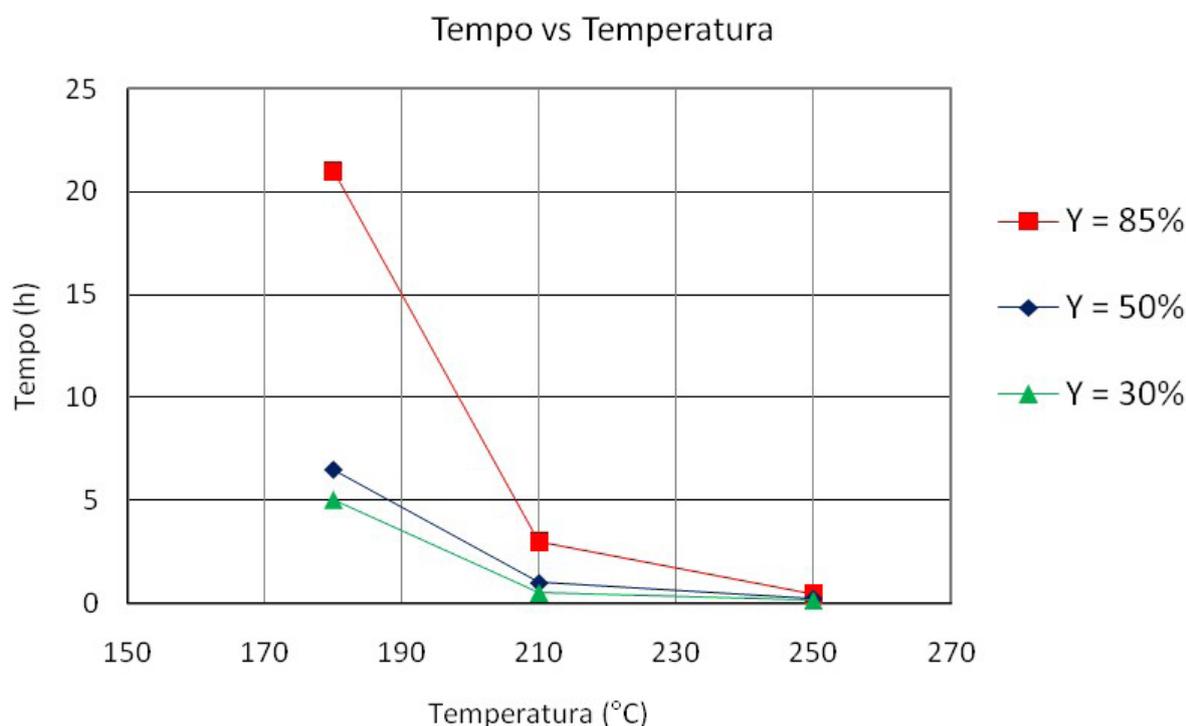


Grafico 2: curve isoresa per diverse temperature di reazione. Catalizzatore SAR13.

Il grafico mostra chiaramente come la cinetica della reazione sia fortemente influenzata e velocizzata dalla temperatura.

Si osserva infatti come la reazione a 250°C raggiunga l'85% di resa in 2-fenossietanolo in soli 30 minuti. Tuttavia questa maggiore reattività va a forte discapito della selettività; infatti bastano pochi minuti in più perché la resa diminuisca drasticamente a favore sia dei sottoprodotti BIS e TRIS che del DIMERO.

Al contrario, nel caso della reazione condotta a temperatura inferiore ($T=180^{\circ}\text{C}$) per raggiungere una resa dell'85% occorrono più di 20 ore di reazione.

Sebbene una produzione con queste tempistiche non sia probabilmente economicamente sostenibile, il vantaggio di un'eventuale applicazione industriale che utilizzi queste temperature è quello del conseguimento di una selettività tendente al 100% anche a tempi di reazione molto lunghi. Non si osserva infatti la formazione di sottoprodotti nemmeno per conversione del fenolo prossima al 100%.

La condizione migliore, adottata poi per tutte le successive prove, è quella di una temperatura intermedia tra i due estremi: a 210°C infatti si ha il vantaggio di arrivare a circa l'85% in resa nel prodotto principale in poco più di 2 ore di reazione, senza osservare una formazione significativa di sottoprodotti secondari indesiderati.

3.4.3 Screening sul rapporto molare di alimentazione dei reagenti

Una volta identificata la temperatura ideale a cui condurre le reazioni, la nostra attenzione si è spostata sulla ricerca del rapporto molare di alimentazione ottimale tra i reagenti. Questo al fine di ricercare le condizioni in cui poter ottenere la massima conversione del reagente limitante (il fenolo in ogni prova), con la massima selettività possibile rispetto al 2-fenossietanolo.

Le prove sono state tutte effettuate a $T=210^{\circ}\text{C}$ e con il 50% in peso di SAR-13 rispetto al fenolo.

I rapporti molari investigati sono stati i seguenti.

Rapporto equimolare.

Il fenolo e l'etilencarbonato vengono alimentati in rapporto 1 a 1, gli andamenti medi delle conversioni dei reagenti e della resa nei vari prodotti sono riportati nel grafico seguente (Grafico 3).

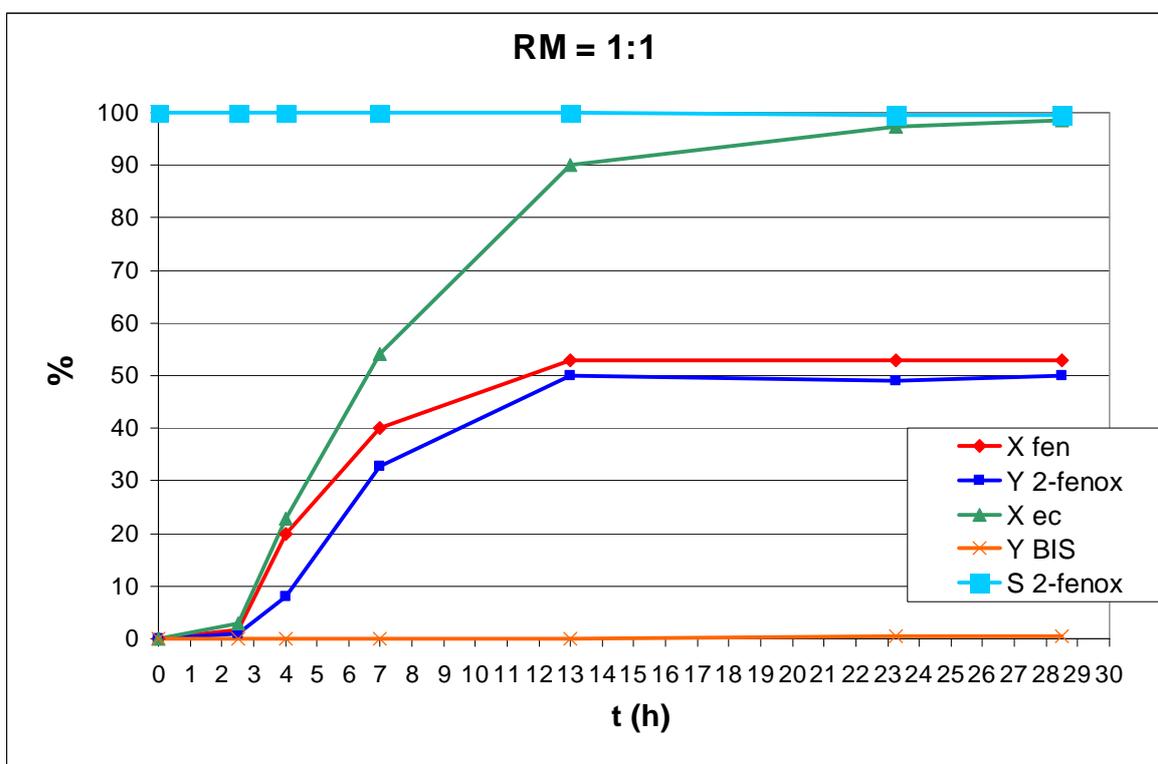


Grafico 3: andamenti delle conversioni e rese $RM=1:1$. Catalizzatore SAR13.

Dal grafico riportato si può osservare come la reazione sia estremamente lenta e come solo dopo circa 12 ore si attestino attorno a valori di conversione del fenolo (curva rossa) di circa il 50-60%.

Questi valori essenzialmente corrispondono a quelli della resa rispetto al 2-fenossietanolo (curva blu) in quanto la selettività nel prodotto desiderato (curva azzurra) è del 100% rispetto ai sottoprodotti derivanti da reazioni consecutive che interessano il fenolo. La non coincidenza tra le curve di conversione del fenolo e di resa nel prodotto è dovuta all'errore sperimentale; infatti, possiamo asserire con certezza che non si sono formati, in queste condizioni, sottoprodotti coinvolgenti il fenolo.

L'arresto della conversione di fenolo è dovuto al fatto che l'etilencarbonato, in presenza di una così elevata quantità di catalizzatore basico, tende a decomporsi in oligomeri e PEG (polietilenglicole), che imbruniscono la miscela di reazione.

Questo fa sì che la conversione del fenolo si blocchi una volta che si è consumato tutto l'etilencarbonato (curva verde).

Sebbene la selettività della reazione sia praticamente totale, queste condizioni richiedono tempi troppo lunghi, con scarse rese di 2-fenossietanolo; sono stati quindi studiati altri rapporti di alimentazione.

Rapporto molare fenolo:EC = 1:4.

Il rapporto di alimentazione caratterizzato da un forte eccesso di etilencarbonato rispetto al fenolo era già stato analizzato e studiato per la scelta della temperatura ottimale di conduzione della reazione, ma è stato ulteriormente approfondito nell'ottica di valutare l'andamento della selettività rispetto al 2-fenossietanolo nel tempo.

Nel grafico sottostante (Grafico 4) sono visibili gli andamenti sia delle conversioni dei reagenti, rispettivamente la curva rossa per il fenolo e la verde per l'etilencarbonato, sia quelli delle rese di prodotti e sottoprodotti, rispettivamente la curva blu per il 2-fenossietanolo, l'arancione per il BIS e la marrone per il dimero.

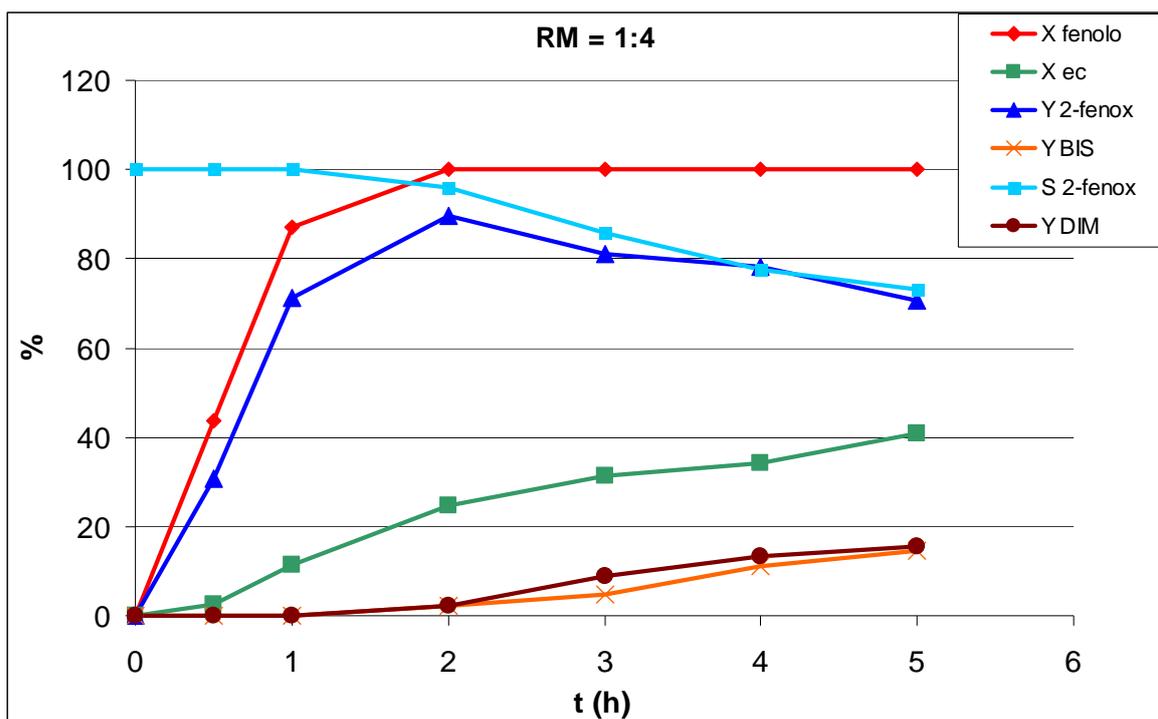


Grafico 4: andamenti delle conversioni e rese RM=1:4. Catalizzatore SAR-13.

Dal grafico si osserva chiaramente come si raggiunga un massimo nella resa di 2-fenossietanolo a poco più di 2 ore di tempo di reazione. Questa si attesta attorno all'85% rispetto al fenolo alimentato, per poi calare a favore delle reazioni consecutive. Di conseguenza la selettività diminuisce progressivamente al procedere della reazione ed in particolare varia dal 96% fino ad un minimo di circa il 73% dopo 5 ore (curva azzurra). Questo rapporto di alimentazione favorisce eccessivamente le reazioni consecutive, e non rappresenta quindi il rapporto ottimale.

Rapporto molare fenolo:EC = 1:2

Il rapporto molare di alimentazione tra fenolo ed etilencarbonato che ha portato al miglior compromesso tra conversione e selettività è stato quello pari a 1 / 2.

I risultati ottenuti sono visibili nel grafico 5.

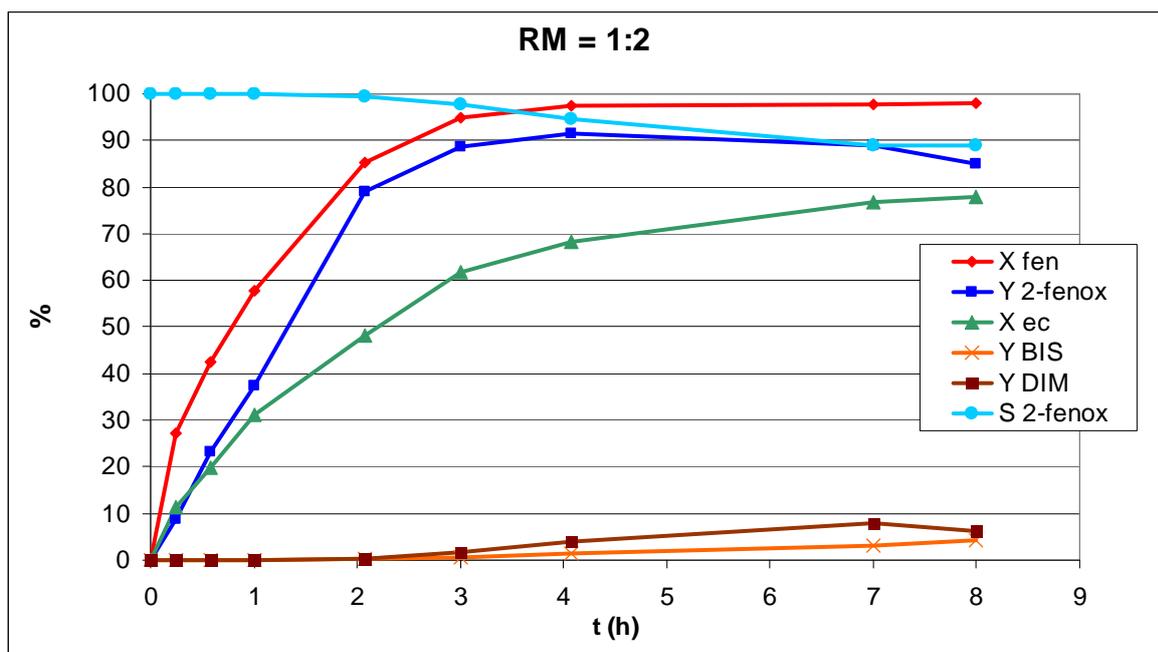


Grafico 5: andamenti delle conversioni e rese RM=1:2. Catalizzatore SAR-13.

Si può infatti osservare come si riesca a raggiungere in tempi accettabili (4-5 ore) una resa del prodotto superiore al 90%, con selettività superiore al 95%.

Di conseguenza è stata presa in considerazione per le successive prove soprattutto questo rapporto di alimentazione.

3.4.4 Screening sulla quantità di catalizzatore

Si è valutata l'influenza della quantità di catalizzatore sull'andamento della reazione.

A tal fine sono state condotte reazioni alla temperatura di 210°C, con rapporto equimolare tra i reagenti, andando però a variare la percentuale in peso della Na mordenite SAR-13.

I risultati ottenuti sono riportati nel grafico seguente (Grafico 6); le percentuali in peso del catalizzatore sono riferite al fenolo alimentato.

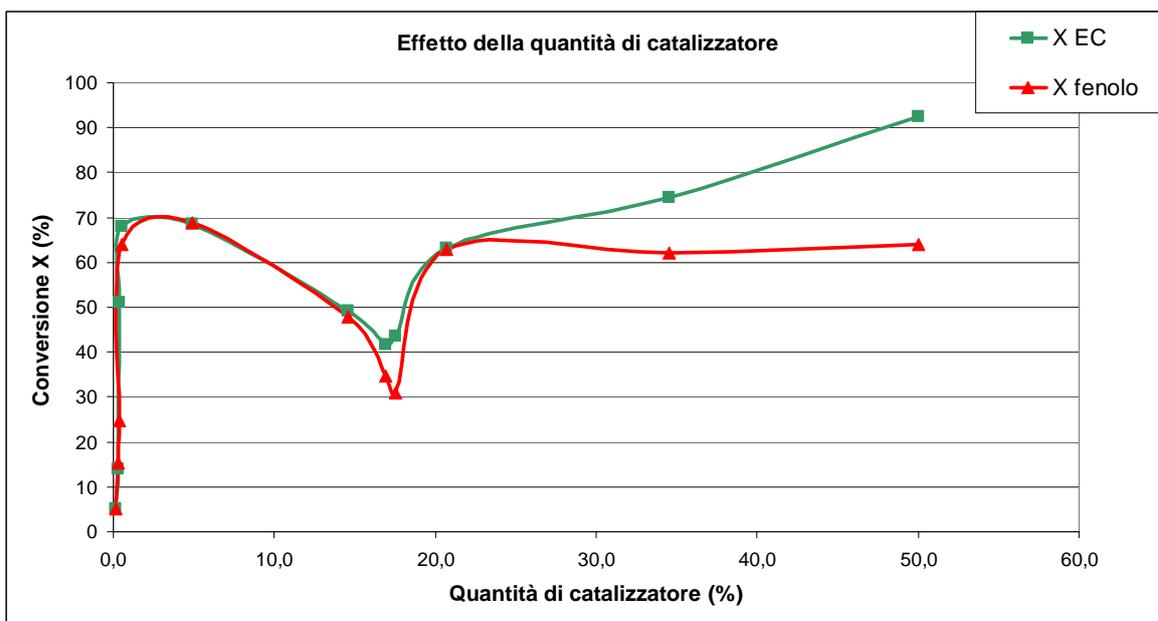


Grafico 6: influenza della quantità di catalizzatore sulla conversione dei reagenti, per condizioni di reazione fissate. Catalizzatore SAR-13.

Queste prove dimostrano da una parte la elevata attività catalitica dei catalizzatori scelti. Le Na mordeniti infatti mostrano di essere altamente reattive anche quando usate in concentrazioni estremamente basse, arrivando a dare le stesse prestazioni osservate con il 50% in peso (valore inizialmente scelto sulla base di prove di letteratura condotte con substrati fenolici e carbonati) anche in quantità cento volte minori (0.5%).

D'altra parte, si è notato come anche la velocità di agitazione della miscela reagente sia un parametro che può influire sull'andamento di reazione.

Le difficoltà legate al trasporto di materia all'interno del catalizzatore infatti diventano tanto più rilevanti quanto più aumenta la percentuale di quest'ultimo nella miscela di reazione.

Questo effetto, ulteriormente aggravato dall'assenza di un solvente in grado di diminuire la viscosità della miscela reagente, è particolarmente evidente quando si utilizza una quantità di catalizzatore pari al 17-18%. In queste condizioni, infatti, la conversione del fenolo risulta fortemente condizionata dalla velocità e qualità dell'agitazione.

Al contrario, per quantità di catalizzatore inferiori non abbiamo osservato un effetto importante di questo parametro sulla conversione, e lo stesso si è notato per quantità superiori. E' probabile che per quantità molto inferiori al 17% di catalizzatore, la sospensione bifasica possa essere ancora mantenuta a composizione uniforme mediante un'agitazione anche moderata (realizzando quindi condizioni in cui il trasferimento di massa è facilitato da un buon contatto tra la fase liquida e quella solida), mentre per

quantità di catalizzatore superiori l'elevato rapporto tra solido e reagente permette comunque un facile accesso dei reagenti ai centri attivi del solido, quasi prescindendo dalla necessità di una vigorosa agitazione.

A dimostrazione di questa ipotesi è stata rimessa a punto una prova con il 17% in peso di SAR-13, andando ad implementare la modalità di agitazione, passando da una a due ancorette su reattore a fondo piatto ed aumentando considerevolmente il numero di giri.

I risultati ottenuti mostrano un incremento della conversione del fenolo dal 30 all'84% circa, dimostrando le difficoltà legate al trasporto di materia.

Per ovviare al problema abbiamo modificato leggermente la reattoristica utilizzata, si è così passati all'uso di reattori a fondo bombato agitati in maniera efficiente tramite ancorotta a oliva.

Dai risultati ottenuti, è comunque ovvio che è sufficiente una quantità di catalizzatore pari allo 0.5% per conseguire buoni risultati. In questo modo, non solo si diminuisce il grado di decomposizione dell'etilencarbonato, ma si evitano anche problemi derivanti dalla necessità di una miscelazione estremamente efficace del sistema bifasico.

Di conseguenza, si è scelto di lavorare utilizzando 0.5% in peso rispetto al fenolo.

3.5 Attività catalitica: mordeniti SAR-13 e SAR-200 a confronto

Una volta apprese le potenzialità del tipo di catalizzatore preso in considerazione, si è scelto di investigare la reattività di due Na mordeniti, in particolare:

- la Na mordenite SAR-13;
- la Na mordenite SAR-200.

Queste si differenziano tra di loro essenzialmente per il diverso rapporto Si/Al, esplicitato nella loro sigla distintiva; infatti più il rapporto è basso, più ione alluminio sarà presente nella struttura dell'alluminosilicato.

Questo porterà ad una maggiore densità di cariche negative che dovrà essere controbilanciata da un maggior numero di controioni, nel nostro caso ioni sodio (Na^+).

Le caratteristiche principali dei due catalizzatori sono visibili in tabella (Tabella 3).

PROPRIETA'	Na-Mordenite SAR-13 ¹⁶	Na-Mordenite SAR-200
Tipo di catione	Na	Na
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	13	200
Area superficiale (BET, m ² /g)	425	N.D.

Tabella 3: caratteristiche dei catalizzatori utilizzati

Di conseguenza, la mordenite SAR-13 sarà dotata di un maggior numero di centri basici reattivi, caratterizzati dalla presenza di ioni sodio.

Questo farebbe presupporre un'attività molto più elevata rispetto alla Na mordenite SAR-200, dotata invece di un minor numero di centri catalitici.

Tuttavia le prove, effettuate a 210°C, utilizzando la stessa quantità di catalizzatore (0.5% in peso rispetto al fenolo), stesso rapporto di alimentazione fenolo/EC (1 a 2) e stessa velocità di agitazione, hanno dimostrato il contrario (Grafico 7).

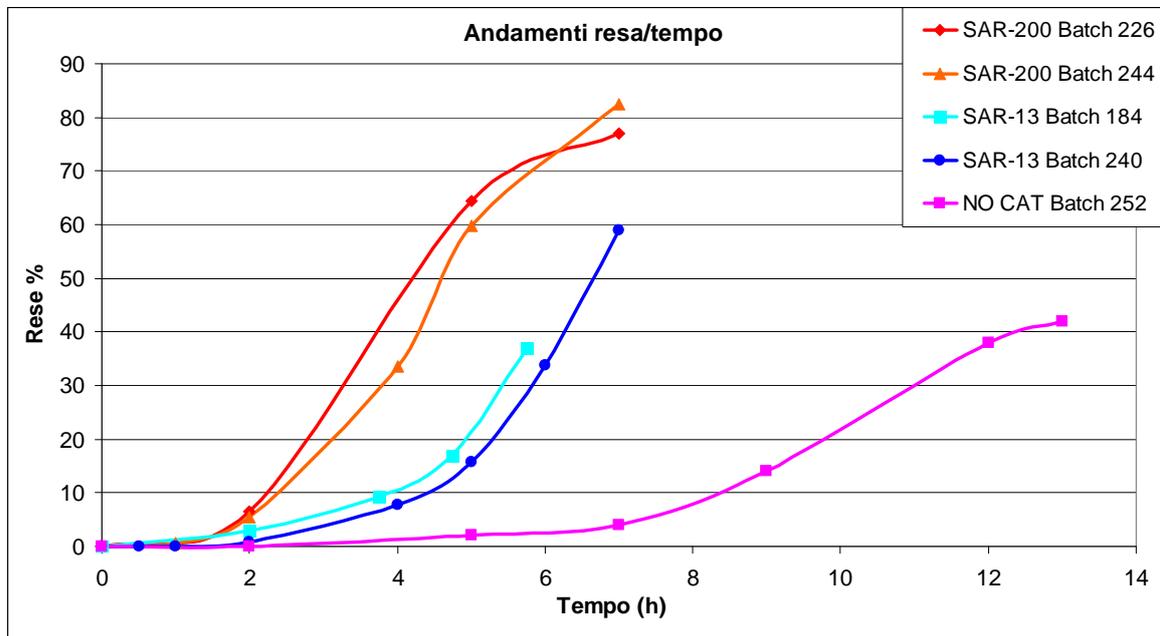


Grafico 7: andamento della resa in 2-fenossietanolo per SAR-13, SAR-200 e in assenza di catalizzatore

Infatti, come è possibile osservare dal grafico, l'attività del catalizzatore SAR-200 (curve rossa ed arancione) è superiore a quella di SAR-13, e porta a rese considerevolmente maggiori, a parità di tempo, rispetto a quelle ottenute con SAR-13 (curve blu e azzurra).

Si osserva inoltre come entrambi i catalizzatori mostrano un tempo di induzione alla reazione, che però è considerevolmente diverso nei due casi; è importante notare che la reazione avviene anche quando è condotta in assenza di catalizzatore, ma in questo caso il tempo di induzione diventa estremamente lungo (circa 7 ore, curva rosa).

E' importante fare qualche osservazione in merito a questo risultato.

Risulta ovvio che il catalizzatore è necessario per attivare il fenolo e generare il fenato di sodio; il fatto che la reazione avvenga senza catalizzatore può essere dovuto a due cause tra loro diverse:

(a) viene estratto Na dal vetro del reattore, e anche ppm di questo elemento sono sufficienti a far partire la reazione; in questo caso, pertanto, il tempo di induzione è quello necessario a solubilizzare il metallo alcalino;

(b) si ha un effetto di autocatalisi, dovuto al fatto che il prodotto di reazione, il 2-fenossietanolo, è nettamente più basico del fenolo, per cui la generazione di piccole quantità di prodotto, porta ad una accelerazione della reazione; in altre parole, è il prodotto stesso che dà luogo alla generazione del fenato, anche in assenza di Na.

Per fare chiarezza su questi punti sarebbero state necessarie prove in reattori diversi, preferibilmente in acciaio inossidabile, in modo da evitare la possibile estrazione di sodio dal vetro. Tuttavia per problemi legati alla disponibilità di nuovi reattori e alle tempistiche necessarie, queste prove sono state accantonate.

Di seguito, verranno riportate alcune prove volte a dimostrare l'effetto di autocatalisi del prodotto. D'altra parte, prove condotte aggiungendo quantità piccolissime di NaOH (prove descritte successivamente in questo elaborato) dimostrano che sono sufficienti pochi ppm di questo elemento per avere una velocità di reazione elevata, e inoltre senza alcun effetto di inibizione.

Invece, andando a valutare gli andamenti dei due catalizzatori, la differenza sostanziale è probabilmente dovuta alle diverse caratteristiche di idrofobicità delle due mordeniti.

In realtà la maggiore densità di carica, e quindi di cationi, contenuti nella struttura della SAR-13, sebbene la renda più ricca di siti attivi, le conferisce anche delle spiccate proprietà di idrofilicità.

Questa proprietà limita e rende maggiormente difficoltosa la diffusione dei reagenti organici all'interno dei canali e dei pori del catalizzatore con conseguente tempo di induzione maggiore, prima che la cinetica di reazione diventi rilevante (2-3 ore).

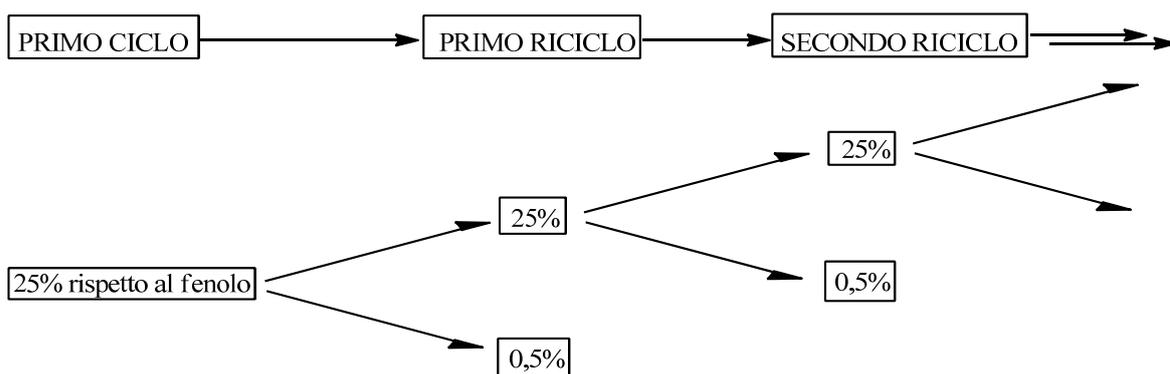
La diffusione invece è notevolmente facilitata nel caso della SAR-200, molto più idrofobica, e di conseguenza si osserva come questa inizi a reagire in tempi più brevi (circa un'ora), e con risultati molto più soddisfacenti.

L'effetto di inibizione non era stato osservato nel caso delle prove condotte con il 50% di catalizzatore SAR13 e rapporto di alimentazione fenolo/EC 1/2 (Grafico 5). Anche questo dato è a favore della presenza di fenomeni diffusivi limitanti; in presenza di grandi quantità di catalizzatore, è probabile che siano sufficienti i centri attivi localizzati alla superficie esterna della zeolite per catalizzare efficacemente la reazione, per cui eventuali fenomeni diffusivi intraparticellari sono meno importanti.

3.6 La catalisi da un punto di vista industriale: prove di riciclo

Al fine di valutare l'applicabilità reale di questo processo a livello industriale sono state effettuate prove di riciclo per entrambi i catalizzatori.

In particolare, per evitare problemi legati a possibili perdite durante i passaggi di filtrazione e lavaggio, sono state messe a punto reazioni in cui si partiva da un 25% in peso di catalizzatore rispetto al fenolo, per poi andare a suddividere la quantità filtrata a fine reazione in due aliquote: rispettivamente di nuovo il 25% e lo 0,5% rispetto alla quantità di fenolo della prova successiva (Schema 18).



Schema 18: ripartizioni utilizzate per il riciclo del catalizzatore

Le conversioni di fenolo tra le prove al 25% e quelle allo 0,5% hanno mostrato andamenti simili, illustrati nel grafico ad istogrammi seguente (Grafico 8).

I dati relativi alle prove effettuate con la SAR-13 sono evidenziati in blu ed azzurro, rispettivamente per il 25 e 0,5% in peso rispetto al fenolo alimentato; mentre i dati relativi alla SAR-200 sono evidenziati in rosso (prove al 25%) e in arancione (prove allo 0,5%).

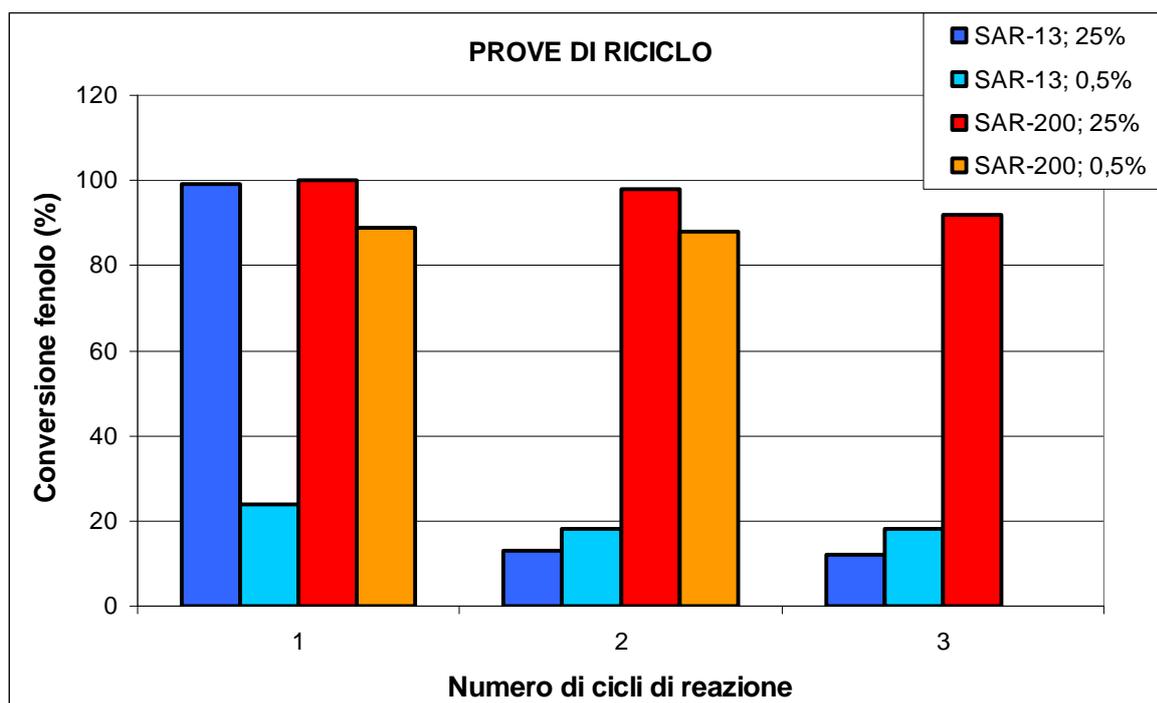


Grafico 8: andamento della conversione di fenolo in funzione del numero di cicli effettuati dal catalizzatore

I risultati ottenuti mostrano chiaramente due andamenti completamente diversi per le due tipologie di Na mordenite utilizzate.

Infatti mentre la SAR-200 mostra un buon mantenimento della sua attività catalitica anche nei cicli successivi, la SAR-13 evidenzia un repentino crollo di attività sin dal primo riciclo (secondo ciclo di reazione).

Quest'ultima in particolare subisce un'evidente imbrunimento già dalla seconda reazione, passando da un colore bianco ad un marrone tenue.

Il crollo di attività, assimilabile nel caso della SAR-13 al 25% ad una differenza in conversione di fenolo di circa l'85%, potrebbe essere il risultato di una concomitanza di fattori.

Da una parte potrebbe essere attribuibile all'occlusione dei pori da parte di sottoprodotti organici pesanti, ad esempio i sottoprodotti della decomposizione dell'etilencarbonato, responsabili dell'imbrunimento del catalizzatore, dall'altra ad un possibile "leaching", ossia al rilascio di sodio dal catalizzatore alla miscela di reazione.

Per fare chiarezza su questi punti è stata effettuata una calcinazione della SAR-13 dopo il primo ciclo di reazione, al fine di eliminare gli eventuali residui organici sulla superficie del catalizzatore e all'interno dei pori.

Il trattamento è stato condotto utilizzando un calcinatore orizzontale in flusso di aria, utilizzando una rampa di temperatura di 3°C/min fino a 400°C, per poi mantenere tale temperatura per tre ore.

Sebbene il solido schiarisca visibilmente a seguito del trattamento termico, questo non ritorna al bianco nitido caratteristico del catalizzatore fresco.

Le prove successive inoltre hanno portato a risultati completamente analoghi a quelli ottenuti in assenza del trattamento termico.

E' importante specificare che sono state svolte anche prove con il catalizzatore fresco (SAR-13) preliminarmente calcinato, utilizzando le stesse condizioni per il riciclo, e hanno dato risultati analoghi a quelli ottenuti dal catalizzatore fresco non calcinato.

Si è quindi passati ad investigare il possibile leaching di sodio da parte dei catalizzatori, come verrà descritto in seguito.

Tuttavia, è necessario dire che non sono ancora chiari i motivi di questa differenza tra il comportamento della SAR-13 e della SAR-200, e studi in tal senso sono tutt'ora in corso.

3.7 Rilascio di sodio da parte del catalizzatore

3.7.1 Prove di leaching

Il possibile rilascio di sodio dalle Na mordeniti e la sua dissoluzione nella miscela di reazione è stato studiato utilizzando due diverse metodologie:

- prove di leaching sulle soluzioni di reazione; le reazioni vengono fermate a conversione incompleta di fenolo ed etilencarbonato, separate dal catalizzatore mediante filtrazione tramite siringa e filtro da 0,20 µm, e rimesse a reagire a 210°C;
- analisi di assorbimento atomico delle soluzioni di reazione filtrate a fine reazione, per identificare la presenza di Na disciolto.

I risultati delle prove di leaching sono riassunti nella tabella seguente (Tabella 4).

PROVE DI LEACHING SU Na-Mord SAR-13								
Cat = 0,5% ca								
RM = 1:1								
BATCH	3.5 ore				7 ore totali (reaz+leaching)			
	X fenolo	X ec	Y 2-fenox	Y BIS	X fenolo	X ec	Y 2-fenox	Y BIS
155	7	6	7	0	22	22	23	0
159	12	11	7	0	12	11	14	0
161	2	2	0	0	14	12	7	0
164	1	0	0	0	19	18	17	0
165	10	8	5	0	16	17	20	0
PROVE DI LEACHING SUI RICICLI SAR-13								
RM = 1:2								
BATCH	5 ore				10 ore tot			
	X fenolo	X ec	Y 2-fenox	Y BIS	X fenolo	X ec	Y 2-fenox	Y BIS
202 (quarto riciclo)	2	-1	4	0	40	16	46	0
205 (quarto riciclo calcinato)	5	-1	9	0	70	31	72	0
209 (quinto riciclo)	20	1	15	0	56	14	55	1
211 (sesto riciclo)	3	1	3	0	45	15	48	0
223 (primo riciclo calcinato)	8	2	10	0	97	58	88	12
PROVE DI LEACHING SU Na-Mord SAR-200								
Cat = 0,5% ca								
RM = 1:2								
BATCH	t = 5 ore				t = 10 ore tot			
	X fenolo (0X)	X ec (0X)	Y 2-fenox (0X)	Y BIS	X fenolo (0X)	X ec (0X)	Y 2-fenox (0X)	Y BIS
227	24	-8	17	0	97	50	76	29
230	62	25	76	2	98	48	24	58

Tabella 4: risultati prove di leaching

Come si può osservare i dati mostrano con chiarezza che la reazione prosegue anche dopo separazione del catalizzatore dalla miscela reagente; questo è vero sia nel caso della Na mordenite SAR-13 che della SAR-200.

I valori di conversione e resa finali (parte destra della tabella) sono riferiti al nuovo tempo zero, ossia al momento in cui la soluzione, previa separazione dal catalizzatore, è stata rimessa a reagire nel bagno a 210°C.

Andando a confrontare i risultati dei due catalizzatori si nota come nel caso della SAR-200, la miscela di reazione, una volta separata dal catalizzatore, sia estremamente reattiva, ancora di più rispetto ai risultati della SAR-13.

Una così spiccata reattività non può essere attribuibile al leaching di sodio. Infatti la SAR-200 ha un contenuto di questo ione circa 15 volte inferiore rispetto alla SAR-13 ed è normale aspettarsi che il leaching sia maggiore nel caso di quest'ultima zeolite.

Si è quindi scelto di utilizzare la tecnica dell'assorbimento atomico per tentare di fare chiarezza su questo punto, analizzando il contenuto di Na disciolto nella miscela di reazione.

3.7.2 Assorbimento atomico per l'analisi del Na

Le modalità di ricerca di uno ione come il sodio, componente ubiquitario presente praticamente ovunque, è tutt'altro che banale.

Per questo motivo lo scopo della nostra analisi non era tanto l'ottenimento di un dato analitico estremamente accurato, bensì la valutazione di un ordine di grandezza che ci potesse far comprendere meglio le differenze di attività illustrate sopra.

Infatti, sebbene siano note le procedure per l'analisi del sodio in soluzioni acquose sia in fiamma che in fornello di grafite, la presenza nelle miscele di reazione da analizzare di composti insolubili in acqua come il 2-fenossietanolo e i sottoprodotti pesanti della reazione, ci ha impedito di utilizzarle.

Si è quindi scelto di diluire tutti i campioni, di per sé molto concentrati a causa del fatto che la reazione viene condotta in massa, di un fattore 100 in un solvente come il 2-propanolo.

La scelta di questo particolare alcol è stata dettata da ragioni di praticità; infatti era il solvente meno contaminato da sodio a disposizione, solubilizza completamente tutti i componenti della reazione ed è caratterizzato da una temperatura di ebollizione abbastanza elevata ($T_b=81-83^{\circ}\text{C}$).

Tuttavia l'utilizzo di un solvente organico per la solubilizzazione dei campioni rende improponibile l'analisi tramite assorbimento atomico in fiamma (aria-acetilene).

Questo perché la combustione del propanolo porta a un'eccessiva fluttuazione nell'assorbimento della fiamma stessa, rendendola incostante e difficilmente riproducibile nelle analisi.

Per questo motivo si è passati all'assorbimento atomico in fornello di grafite.

Questa tecnica permette di trascurare il problema del diverso solvente; infatti il campione viene depositato all'interno tramite un capillare, successivamente si alimenta corrente elettrica nel tubo di grafite e se ne sfrutta la resistenza per scaldarlo fino a raggiungere temperature attorno ai 2500°C , l'ambiente interno è riducente e attraversato da gas inerte (argon). Il risultato di assorbanza letto è relativo alla massa di campione iniettata.

I dettagli del metodo utilizzato sono riportati nella parte sperimentale di questo elaborato.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella seguente (Tabella 5).

Le concentrazioni sono espresse in ppb (intesi come $\mu\text{g/L}$ di soluzione).

Campioni preparati in 2-propanolo (diluizione 1:100)				
CAMPIONI		Concentrazione (ppb)	Conc reale (ppb)	Δ Conc (ppm)
REAGENTI	Fenolo+EC	24 \pm 7	\approx 2400	/
PRODOTTO COMMERCIALE	2-fenox commerciale	80 \pm 5	\approx 8000	5,6
SAR-13	SAR-13 leaching	43 \pm 6	\approx 4300	1,9
	leaching (quarto riciclo)	59 \pm 6	\approx 5500	3,1
	leaching (sesto riciclo)	46 \pm 6	\approx 4600	2,2
SAR-200	SAR-200 post reazione	55 \pm 6	\approx 5900	3,5
	SAR-200 leaching	42 \pm 6	\approx 4200	1,8
	SAR-200 leaching	44 \pm 6	\approx 4400	2
	SAR-200 leaching (primo riciclo)	33 \pm 7	\approx 3300	0,9

Tabella 5: dati assorbimento atomico in fornetto di grafite

Dai dati riportati si osserva come ci sia un effettivo arricchimento del contenuto di sodio nelle miscele di reazione rispetto a quello misurato nei reagenti freschi.

Questo arricchimento non è considerevolmente differente tra le due mordeniti utilizzate e, nel caso della SAR-13 è stato valutato attorno ai 3 ppm.

Considerando questa differenza, valutando la quantità di catalizzatore utilizzato e conoscendone il contenuto complessivo di sodio, il rilascio di tale ione risulta essere circa l'1,6% del totale contenuto nella mordenite fresca (SAR-13) ad inizio reazione.

Si è così messa a punto una reazione in catalisi omogenea contenente circa 3 ppm di idrossido di sodio come catalizzatore.

L'andamento di quest'ultima reazione, di prove di leaching condotte con la SAR-13 e con la SAR-200 sono visibili nel grafico sottostante (Grafico 9).

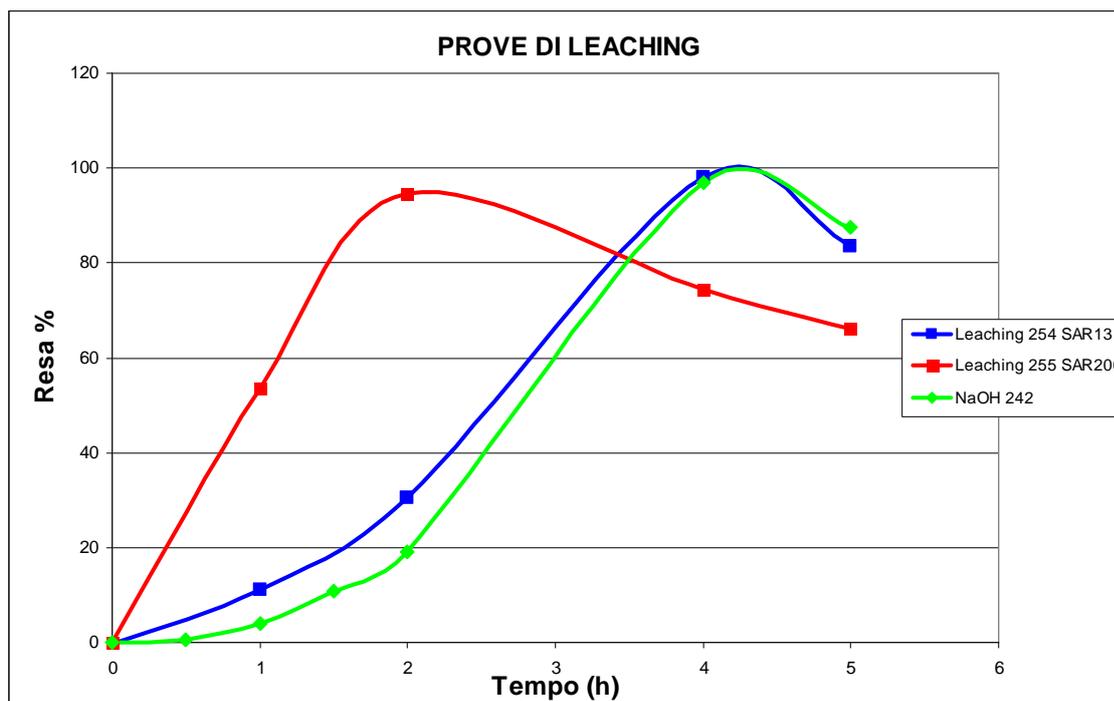


Grafico 9: andamenti delle rese delle reazioni di leaching

Si nota immediatamente come gli andamenti del leaching della SAR-13 (curva blu) e della prova di reazione in catalisi omogenea con circa 3 ppm di soda (curva verde) siano confrontabili.

Questo ci porta ad ipotizzare che la SAR-13 non solo sia soggetta ad un effettivo rilascio di sodio nella miscela di reazione a temperature così elevate (210°C) ma che il valore stimato tramite spettroscopia di assorbimento atomico sia effettivamente sufficientemente accurato.

Inoltre viene evidenziata l'inaspettata reattività nella prova di leaching della SAR-200 (curva rossa).

Si può osservare come questa arrivi molto rapidamente (in 2 ore circa) a raggiungere il 100% di resa in 2-fenossietanolo, per poi decrescere per via delle reazioni consecutive a quel punto preponderanti.

Nemmeno l'assorbimento atomico è riuscito a fare chiarezza su questo punto. Sembra infatti accertato dalle analisi sulle miscele di reazione della SAR-200 che il rilascio di sodio sia anche inferiore rispetto a quello osservato per la SAR-13.

E' necessario quindi ipotizzare che ci siano altri fattori che influenzano questa reattività.

Uno di questi è un possibile effetto di autocatalisi del prodotto.

Infatti nelle prove di leaching la SAR-200, essendo più reattiva della SAR-13, porta a parità di tempo di reazione a rese di prodotto più elevate. Di conseguenza le miscele di partenza dei batch di leaching della SAR-200 sono più ricche in 2-fenossietanolo rispetto a quelle della SAR-13.

3.8 Studio dell'effetto auto-catalitico

Un possibile effetto auto-catalitico del prodotto ci era stato suggerito dagli andamenti delle rese di reazione; questi infatti sono caratterizzati da un certo tempo di induzione, funzione del catalizzatore utilizzato, in cui la reazione va molto a rilento.

Una volta che si raggiunge circa il 15% di resa in 2-fenossietanolo, si osserva un repentino aumento della velocità di reazione, con raggiungimento di rese elevate in tempi brevi.

Il meccanismo di questo effetto auto-catalitico tuttavia non è di immediata comprensione; quindi prima di ipotizzarlo si è provato ad escludere altri fattori.

Uno di questi è la temperatura effettiva della miscela di reazione.

Sono state svolte prove in cui si è valutata, inserendo una termocoppia all'interno del reattore, l'andamento della temperatura del batch.

Questa ha mostrato un andamento pressappoco costante, con valori stabili intorno ai 207-208°C.

Una volta escluso anche l'effetto della temperatura, si è passati alla messa a punto di reazioni in cui alimentare, assieme ai reagenti fenolo ed etilencarbonato in rapporto 1:2, anche diverse aliquote di prodotto.

Il prodotto commerciale di cui disponevamo era però contaminato dalla presenza di sali organici di sodio, presumibilmente residui di fenato di sodio e di fenossietanolato di sodio (Analisi di assorbimento atomico, Tabella 4).

Per questo motivo è stato preliminarmente purificato dai sali tramite plug su silice, per poi essere alimentato al reattore insieme ai reagenti.

Gli andamenti delle diverse prove di auto-catalisi, caratterizzate da diverse percentuali iniziali di 2-fenossietanolo, sono riportati nel grafico sottostante (Grafico 10).

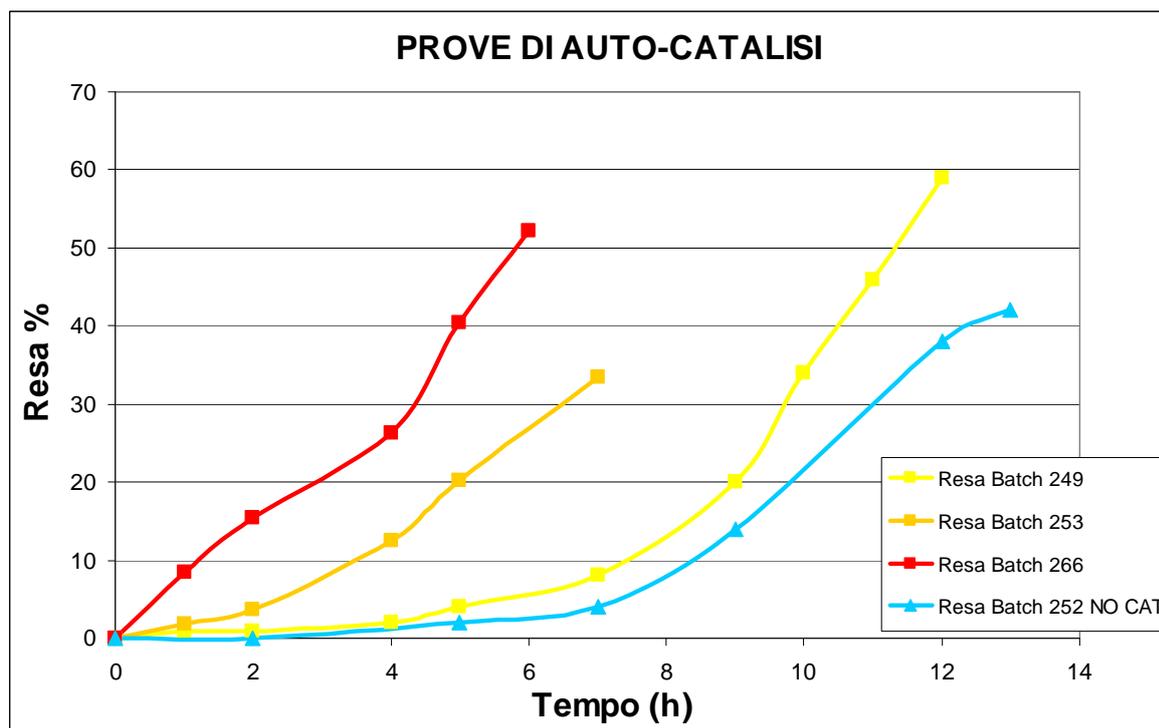


Grafico 10: andamenti delle rese in 2-fenox nelle prove di auto-catalisi

La curva azzurra mostra come la nostra reazione, se non catalizzata, abbia tempi di induzione dell'ordine delle 7 ore prima che si cominci a formare il prodotto. Inoltre in 13 ore la resa in 2-fenossietanolo è pari a solo il 40% circa.

I tempi troppo elevati di fatto impediscono l'applicabilità della reazione non catalizzata a livello industriale.

Le altre curve mostrano gli andamenti andando ad aumentare la percentuale iniziale di prodotto addizionata alla miscela reagente.

Rispettivamente, la curva gialla conteneva appena il 4% in peso di 2-fenossietanolo rispetto al fenolo caricato, la curva arancio il 17% ed infine la curva rossa ben un 126%.

Questi andamenti crescenti in reattività, se assumiamo che la purificazione da sali di soda sia stata efficace, è unicamente da attribuirsi ad un effetto auto-catalitico del prodotto.

Tuttavia nemmeno l'ultima prova è confrontabile con la reattività osservata per le reazioni di leaching della SAR-200; di conseguenza l'auto-catalisi, sebbene presente, non può essere l'unico fattore in grado di spiegare quell'andamento.

L'unica possibilità è che l'andamento osservato sia effettivamente la somma di tre diversi fattori:

- l'effetto auto-catalitico;
- un lieve leaching di sodio da parte della SAR-200 (minore di 3 ppm);
- una filtrazione non efficiente della SAR-200 dalla miscela di reazione, dovuta alla finezza delle particelle.

Studi e ricerche mirati a far luce su questi aspetti sono tutt'ora in corso.

3.9 Effetto della presenza di acqua nel batch di reazione

Durante le varie prove effettuate si è potuta osservare occasionalmente una certa varianza nei risultati anche per prove metodologicamente identiche tra loro, soprattutto quando condotte in periodi dell'anno diversi tra loro.

Si è cercato a lungo di capire questa incostanza accidentale, ed in parte è stata attribuita a difficoltà tecniche di raggiungimento e mantenimento della temperatura di reazione scelta (210°C) da parte del bagno d'olio utilizzato.

Nella parte finale del tirocinio si è tuttavia notato come la presenza anche di piccole aliquote di acqua, a volte dovute alla sola umidità dell'aria in giornate particolarmente afose, all'interno della miscela reagente, potesse rallentare la reazione allungandone i tempi e diminuendo i valori finali di conversione di fenolo, resa di 2-fenossietanolo e selettività complessiva.

Per fare luce sul problema si è messa a punto una prova contenente il 50% in peso di SAR-13 rispetto al fenolo (RM = 1:2 rispetto all'etilencarbonato), alla quale sono stati aggiunti

all'alimentazione 200 μ L di acqua bidistillata, corrispondente a circa un ventesimo del volume totale della miscela. I dati di questa prova confrontati con un'altra reazione nelle stesse condizioni (condotta però in assenza di acqua) sono visibili nel grafico successivo (Grafico 11).

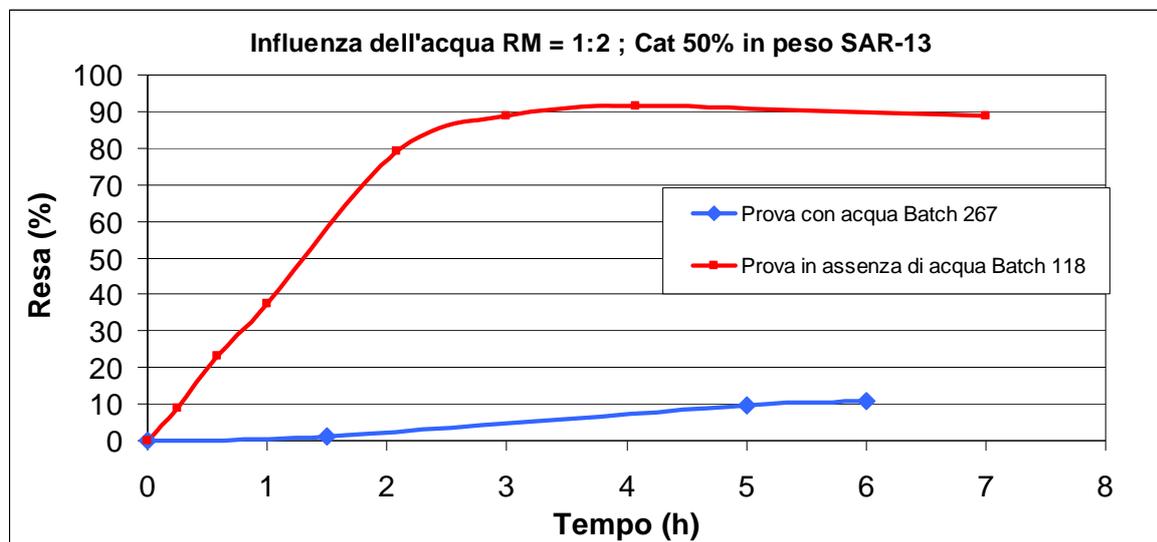


Grafico 11: confronto degli andamenti delle rese nelle prove in presenza e assenza di acqua

Dal grafico risulta evidente come l'acqua influenzi drasticamente l'andamento della reazione.

Si nota infatti come nella prova in cui è stata volutamente aggiunta acqua al batch (curva blu) la reazione arrivi a rese di 2-fenossietanolo di poco superiori al 10%, mentre nelle analoghe condizioni ma senza aggiunta di acqua (curva rossa) questa reazione arriva a rese vicine al 95%, che poi decrescono per via delle reazioni consecutive.

Il meccanismo per cui l'acqua influisca in maniera così determinante non è del tutto chiaro. Un'ipotesi è che l'ambiente protico generato dalla presenza dell'acqua possa influire l'andamento della reazione andando a protonare l'intermedio chiave, lo ione negativo del 2-fenossietanolo.

Questo composto, caratterizzato da una certa basicità, potrebbe coordinare il fenolo strappandogli l'idrogeno ossidrilico e rendendolo più reattivo per l'attacco elettrofilo nei confronti degli atomi di carbonio dell'etilencarbonato, andando così a spiegare anche un possibile effetto auto-catalitico.

Oppure l'acqua potrebbe penetrare all'interno della zeolite e limitare l'accesso ai siti attivi da parte dei reagenti.

Tuttavia si è notato come l'acqua influenzi negativamente anche le prove in catalisi omogenea, condotte con l'idrossido di sodio. Di conseguenza i fattori che entrano in gioco devono essere diversi, e legati al meccanismo della reazione, e non all'accessibilità ai centri attivi nella zeolite.

Studi e ricerche per far luce su questi aspetti sono tutt'ora in corso.

3.10 Test di ottimizzazione ai fini di una produzione industriale

Una volta verificata l'influenza dell'acqua sulla reattività, le ultime prove effettuate sono state messe a punto nell'ottica di cercare le condizioni di reazione ideali per una possibile applicazione industriale futura.

Queste condizioni ideali essenzialmente riguardano le quantità e il tipo di catalizzatore con le quali ottenere, a conversione completa del fenolo, i migliori valori di selettività e di resa in 2-fenossietanolo.

Ci si era infatti accorti che se da una parte quantità eccessive di catalizzatore aumentavano considerevolmente la velocità di reazione, dall'altra andavano a favorire anche tutta una serie di reazioni parassite, prima fra tutte quella di decomposizione dell'etilencarbonato.

D'altra parte lavorare con quantità minime di catalizzatore (0,5% in peso rispetto al fenolo) non è applicabile a livello industriale in quanto piccole variazioni nelle condizioni avrebbero portato a drastici cambiamenti negli andamenti della reazione.

Si è così arbitrariamente scelto di utilizzare una quantità intermedia di catalizzatore, pari a circa il 5% in peso rispetto al fenolo alimentato.

Come catalizzatore si è scelto di utilizzare la Na mordenite SAR-200, sia perché grazie alle sue proprietà di idrofobicità risulta essere la più attiva, sia perché le prove di riciclo hanno dimostrato come non perdesse la sua attività nei cicli successivi, qualità indispensabile in un'ottica di applicabilità industriale.

Si è poi scelto di utilizzare le condizioni ottimali già investigate nella fase preliminare di screening di questo elaborato, utilizzando rispettivamente la temperatura di reazione a 210°C e il rapporto molare di alimentazione pari a 1:2 tra fenolo ed etilencarbonato.

Per limitare al massimo l'interferenza dell'acqua si è scelto di compiere tutte le operazioni in atmosfera di azoto.

Gli andamenti ottenuti da due prove particolarmente significative sono mostrati nel grafico seguente (Grafico 12), mentre i rispettivi risultati di selettività rispetto alla conversione di fenolo sono riportati nel grafico 13.

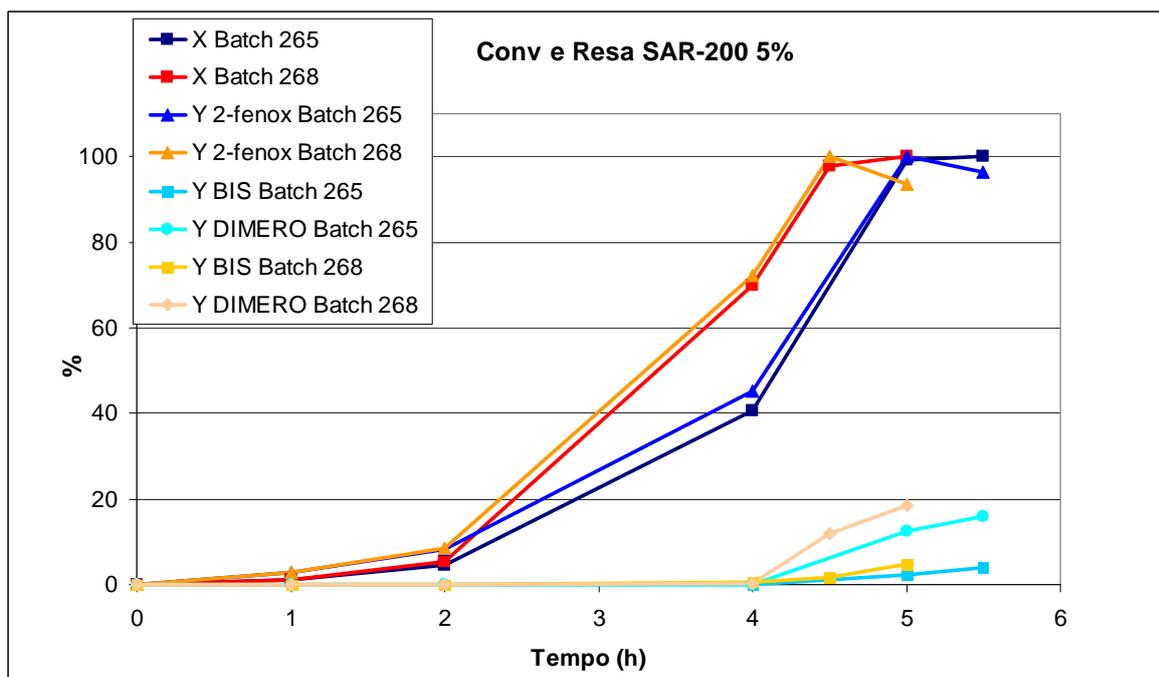


Grafico 12: confronto degli andamenti di conversione e rese nelle prove con il 5% di SAR-200

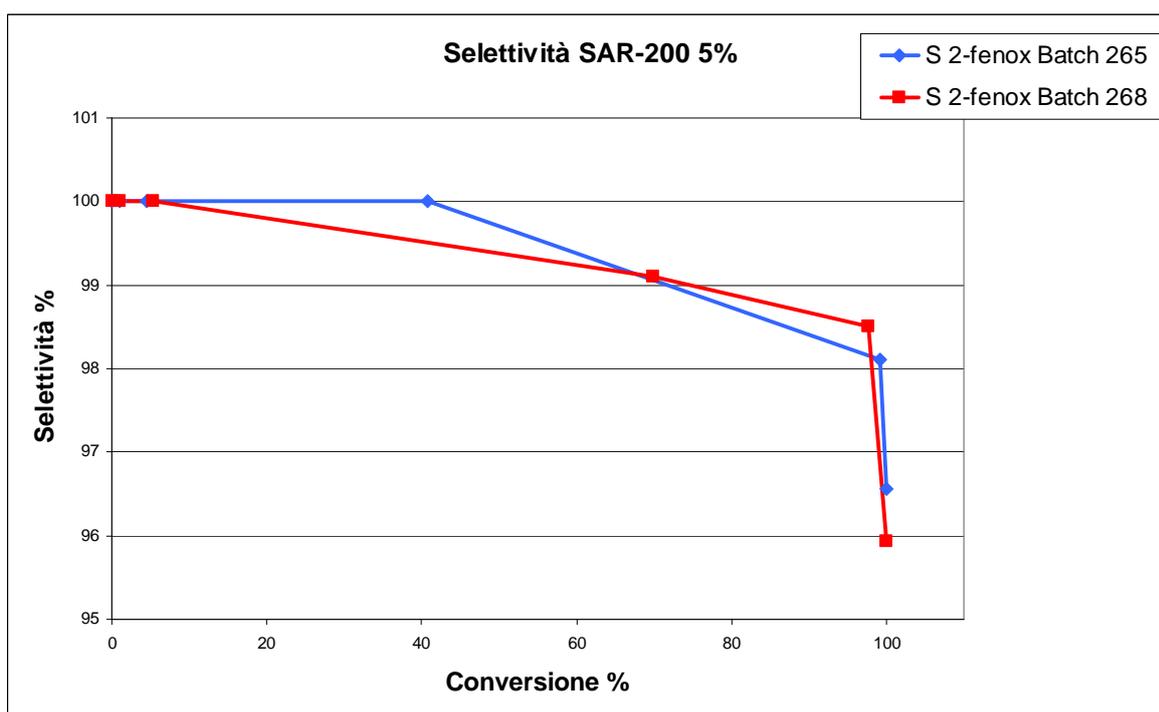


Grafico 13: andamenti delle selettività rispetto alla conversione di fenolo nelle prove con il 5% di SAR-200

Dal grafico 12 si nota come gli andamenti siano essenzialmente gli stessi, anche se traslati in avanti di in tempo pari a circa un'ora nel caso del batch numero 265 (curve colorate delle varie tonalità di blu e azzurro).

Questa variazione si spiega tenendo conto del fatto che nel caso del batch numero 268 (curve rosso arancio) la miscela di reazione è stata anche portata alla pompa da vuoto al

fine di eliminare anche le più piccole tracce di acqua. Successivamente è stata messa a reagire sotto azoto come di consueto, senza ulteriori accorgimenti particolari.

Dal grafico 13 invece si nota come le selettività abbiano circa lo stesso andamento a parità di conversione di fenolo, e come questa si assesti a valori superiori al 98% a conversione completa del reagente.

Quest'ultimo valore di selettività è stato calcolato considerando recuperabile e riciclabile il sottoprodotto dimero, ipotesi che in un'ottica industriale risulta facilmente attuabile.

In questo modo si è dimostrato come è possibile un'applicazione in ambito industriale, grazie a risultati di conversione e selettività migliori rispetto a quelli ottenuti nell'attuale processo produttivo, descritto in precedenza in questo elaborato.

3.11 Confronto tra catalisi omogenea ed eterogenea

Infine sono state effettuate prove con diversi tipi e quantità di catalizzatori omogenei, per confrontarne la reattività e la selettività rispetto a quelle ottenibili mediante il nostro processo basato sull'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo ed in particolare sulla Na mordenite SAR-200.

A tal fine sono stati studiati gli andamenti ottenibili con l'utilizzo di:

- idrossido di sodio (NaOH), in diverse concentrazioni;
- idrossido di magnesio (Mg(OH)₂), in quantità pari allo 0,5% in peso rispetto al fenolo.

I risultati di queste prove, rispettivamente nei confronti della resa in 2-fenossietanolo e della selettività, calcolate rispetto al solo 2-fenossietanolo prodotto, in funzione della conversione del fenolo, sono riportati nei grafici seguenti. (Grafici 14 e 15).

Anche queste prove sono state condotte a 210°C, utilizzando un rapporto molare di alimentazione pari a 1:2 tra fenolo ed etilencarbonato.

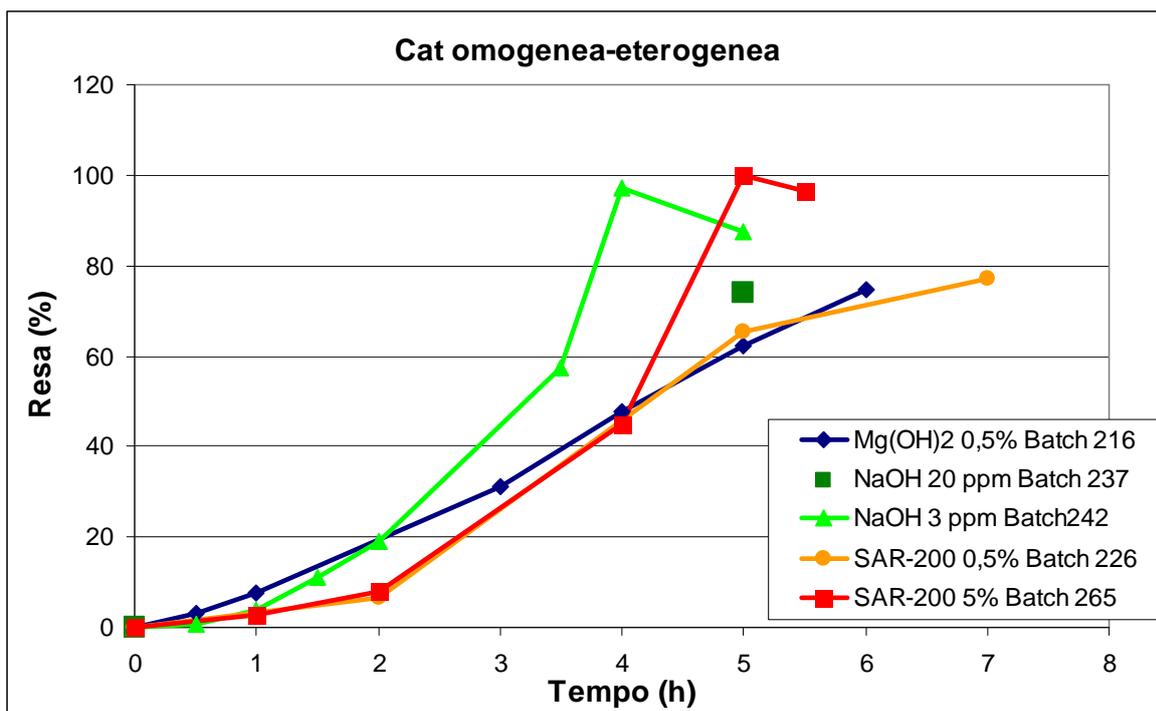


Grafico 14: confronto degli andamenti della resa in 2-fenossietanolo nei vari tipi di catalisi

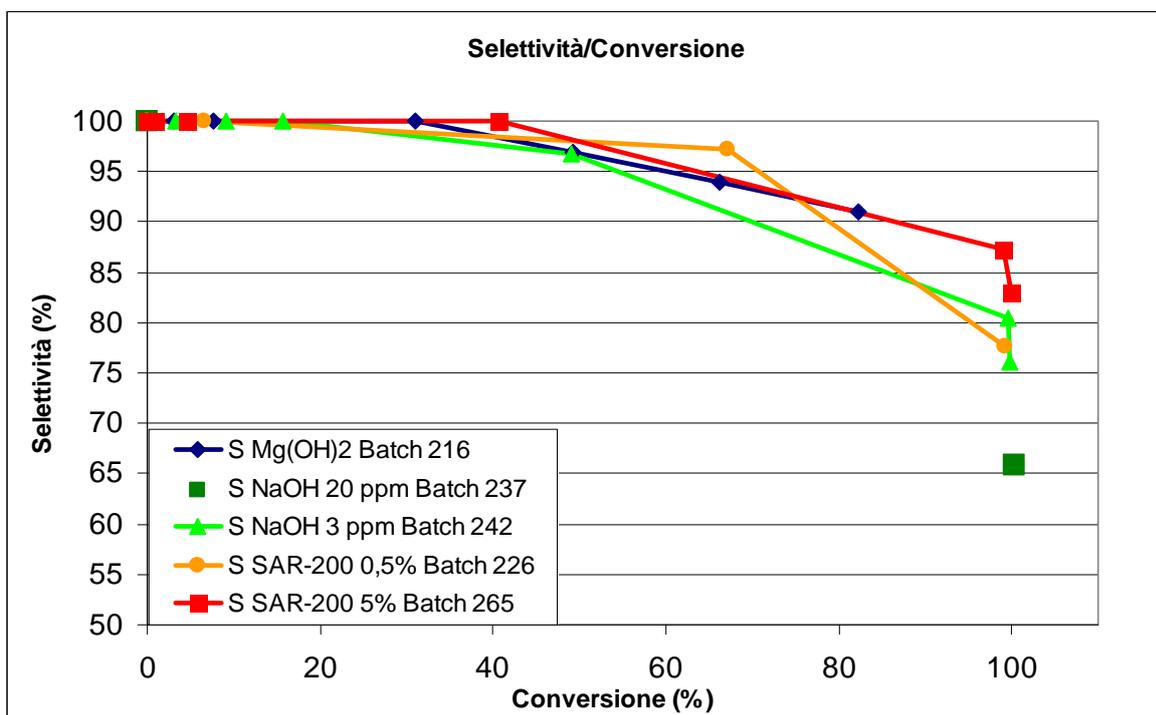


Grafico 15: confronto degli andamenti della selettività in 2-fenossietanolo nei vari tipi di catalisi

Dai dati riportati nel grafico 14 è possibile osservare come la catalisi omogenea sia mediamente molto più reattiva rispetto alla catalisi eterogenea condotta con SAR-200 e con diverse aliquote in peso, rispettivamente 5 e 0,5% rispetto al fenolo (curve rossa ed arancione).

Inoltre si nota come l'idrossido di sodio sia estremamente più reattivo rispetto all'idrossido di magnesio. Quantità estremamente basse di soda infatti catalizzano in maniera molto efficace la reazione (curva verde nei grafici).

E' necessario notare che nel caso della prova evidenziata dai due punti in verde scuro, condotta con 20 ppm di soda, sono stati eseguiti i prelievi solo al tempo iniziale e a quello finale, dopo 5 ore. In questo caso, infatti, dopo solo 5 ore il fenolo era già arrivato da tempo a conversione completa; in queste condizioni, quindi, le reazioni consecutive erano già diventate preponderanti e il 2-fenossietanolo prodotto era stato in gran parte trasformato nei sottoprodotti BIS e TRIS, a discapito dei valori di resa e di selettività.

Cambiando ione ed utilizzando il magnesio (curva blu), si osserva come la reazione diventa molto più lenta, e porta a risultati che non si discostano di molto rispetto a quelli ottenuti con la stessa quantità di mordenite (curva arancio).

Sebbene la reattività vada generalmente a discapito del sistema eterogeneo, è nella selettività che si trova il vantaggio della catalisi condotta con Na mordeniti, ed in particolare con la SAR-200.

Dal grafico 15 è possibile osservare infatti come la selettività ottenuta con la Na mordenite sia ottimizzabile aumentando in maniera accurata la quantità di catalizzatore utilizzato.

In questo modo la selettività, calcolata a conversione completa di fenolo, passa dal 78% per la prova con lo 0,5% in peso di SAR-200 (spezzata arancione) all'88% nel caso della prova con il 5% in peso rispetto al fenolo (spezzata rossa).

Questi risultati sono ulteriormente incrementabili considerando che il sottoprodotto maggioritario nel caso delle mordeniti è costituita dal DIMERO, potenzialmente recuperabile e riconvertibile a fenossietanolo tramite idrolisi acida.

Questi risultati non sono possibili in catalisi omogenea in cui si osserva, soprattutto nel caso dell'idrossido di sodio, una marcata reattività anche nei confronti delle reazioni consecutive, che portano in maniera preferenziale ai sottoprodotti polialchilati (BIS e TRIS). Queste reazioni parassite diventano preponderanti una volta che si superano conversioni di fenolo del 60-70%, portando a selettività finali variabili ma comunque inferiori all'80% (spezzate verdi).

4. Discussione dei risultati e considerazioni finali

Il lavoro svolto tramite tirocinio all'interno del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali e del Dipartimento di Chimica Organica A. Mangini dell'Università di Bologna, Facoltà di Chimica Industriale, ha portato ad una accurata analisi della reattività del fenolo con un reagente "green" ed innovativo come l'etilencarbonato, utilizzando diversi catalizzatori.

La reazione così scoperta, illustrata in questo elaborato, mostra come sia possibile una sintesi "green" del 2-fenossietanolo, maggiormente ecocompatibile ed in grado di far fronte ai limiti propri dell'attuale processo produttivo (Tabella 6).

METODOLOGIA ATTUALE	METODOLOGIA "GREEN"
Catalisi omogenea (NaOH)	Catalisi eterogenea (Na-Mordeniti)
Utilizzo di solventi di reazione	Reazione effettuata in massa
Reagente tossico e pericoloso (OE)	Reagente innocuo (EC) ed ottenuto da CO ₂
Notevole produzione di rifiuti di reazione	Notevole abbattimento rifiuti di reazione
Selettività non completa	Selettività migliorata

Tabella 6: metodologie di sintesi a confronto (OE: ossido di etilene; EC: etilencarbonato).

Innanzitutto l'utilizzo di una catalisi eterogenea, basata sull'attività di mordeniti basiche (Na mordeniti, SAR-13 e SAR-200), permette da una parte il notevole abbattimento dei rifiuti di reazione, dall'altra facilita di gran lunga la separazione del catalizzatore dalla miscela di reazione, evitando la contaminazione del prodotto.

Questo permette una notevole diminuzione dei costi di separazione e purificazione a valle del reattore.

Per di più, l'utilizzo di un reagente facilmente maneggiabile, atossico e biodegradabile come l'etilencarbonato contribuisce ad aumentare notevolmente la sicurezza del processo produttivo e la sua sostenibilità ambientale, andando a sostituire un reagente intrinsecamente pericoloso come l'ossido di etilene.

L'etilencarbonato inoltre, grazie alla sua bassa temperatura di fusione ($T_f \approx 37\text{ °C}$), è in grado di comportarsi esso stesso come solvente per il fenolo, permettendo la conduzione di

questa reazione in massa (*no-solvent reaction*). Questo permette un'ulteriore abbattimento dei rifiuti di processo e delle emissioni di composti organici volatili nell'atmosfera (VOC). Infine, l'utilizzo dell'etilencarbonato, reagente molto meno reattivo dell'ossido di etilene, con dei catalizzatori come le Na mordeniti, dotate di canali e pori di dimensioni tali da consentire una selettività di forma, permette un considerevole aumento della selettività che, nelle condizioni appropriate, supera il 98% a conversione completa del fenolo.

Concludendo, la potenziale origine del fenolo da materie prime rinnovabili (teoricamente ottenibile per trasformazione della lignina), e l'utilizzo dell'anidride carbonica per la sintesi dell'etilencarbonato, rendono la metodologia di sintesi studiata non solo un'alternativa "green" più sostenibile potenzialmente applicabile a livello industriale, ma anche un'alternativa maggiormente economica ed efficiente.

Questa nuova metodologia di sintesi è stata investigata a fondo e questo studio ha portato ai seguenti risultati.

- Si è dimostrato come i sottoprodotti di reazione ottenuti si discostino da quelli che caratterizzano la classica sintesi industriale; in particolare il sottoprodotto maggioritario è costituito dal carbonato lineare di due molecole di prodotto (DIMERO). Questo può essere riconvertito in due molecole di 2-fenossietanolo tramite idrolisi acida aumentando ulteriormente la selettività del processo complessivo.
- Si è trovato come la temperatura ideale alla quale far avvenire la reazione sia di 210°C o leggermente superiore.
- Si è capito come il compromesso ideale tra una buona reattività e basse quantità di sottoprodotti di reazione si ottenga utilizzando la quantità doppia di etilencarbonato rispetto al fenolo, inteso come rapporto molare di alimentazione dei reagenti (fenolo:EC=1:2).
- Si è dimostrato, tramite diverse prove a quantità variabile di catalizzatore, come le Na mordeniti mantengano la loro attività catalitica praticamente inalterata fino a quantità molto piccole, pari a circa lo 0,5% in peso, rispetto al fenolo alimentato.
- E' stato effettuato un confronto accurato tra i catalizzatori utilizzati, rispettivamente le Na mordeniti SAR-13 e SAR-200. Tra queste la SAR-200, sebbene fosse caratterizzata da una minore concentrazione di siti attivi (ioni sodio), è stata quella che ha dimostrato la maggiore reattività. Questo andamento è dovuto infatti alla maggiore idrofobicità del catalizzatore che permette una diffusione più efficace dei

reagenti organici all'interno della struttura, con minori tempi di induzione della reazione.

- Sono state effettuate prove di riciclo per entrambi i catalizzatori e si sono osservati andamenti completamente differenti. La SAR-13 infatti mostra una brusca disattivazione fin dal primo riciclo, probabilmente dovuta in parte al rilascio (leaching) di sodio nella soluzione, ma soprattutto all'occlusione dei pori da parte di sottoprodotti pesanti. La SAR-200 invece è caratterizzata da una tendenza lineare, in cui le prove di riciclo successive perdono molto poco dell'attività catalitica iniziale.
- E' stato dimostrato come la SAR-13 a 210°C sia soggetta ad un effettivo rilascio di sodio all'interno della miscela di reazione. Questo rilascio, analizzato mediante assorbimento atomico in fornello di grafite, è stato stimato pari a circa l'1,6% rispetto al sodio contenuto inizialmente nella struttura della mordenite.
- Nel caso della SAR-200 invece le prove di leaching hanno dimostrato una reattività inaspettata; questo avviene nonostante il catalizzatore mostri all'assorbimento atomico valori di leaching di sodio minori rispetto a quelli osservati per la SAR-13. Un'ipotesi è che questa reattività sia l'effetto di più fattori, come l'auto-catalisi e una filtrazione delle particelle di catalizzatore che è probabilmente insufficiente.
- Inoltre è stato studiato e dimostrato un effettivo effetto auto-catalitico del prodotto sulla velocità di reazione. Infatti le prove svolte alimentando assieme ai reagenti aliquote progressivamente crescenti di 2-fenossietanolo hanno mostrato reattività via via più marcate.
- E' stata poi evidenziata l'influenza dell'acqua sull'andamento della reazione. Questa ha infatti un'azione repressiva nei confronti della cinetica della reazione, aumentandone i tempi di induzione e limitandone la conversione del fenolo.
- E' stata dimostrata la migliore efficienza in termini di selettività nel prodotto desiderato delle Na mordeniti rispetto ad una catalisi omogenea che utilizzi sia idrossido di sodio che idrossido di magnesio.
- Infine sono state svolte prove con l'obiettivo di ottimizzare le condizioni di reazione nell'ottica di una possibile applicazione industriale. Si è così osservato come utilizzando i parametri operativi precedentemente ottimizzati ($T=210^{\circ}\text{C}$, $RM=1:2$), facendo avvenire la reazione e i passaggi principali in leggera sovrappressione di azoto, così da limitare le contaminazioni da parte dell'acqua, e

utilizzando il 5% in peso di SAR-200 rispetto al fenolo alimentato, sia possibile raggiungere valori di selettività superiori al 98% a conversione totale del fenolo.

5. Parte sperimentale

5.1 Metodo di conduzione generale delle reazioni e reattoristica utilizzata

Le reazioni sono state tutte effettuate in modalità Batch, utilizzando alcuni reattori cilindrici in vetro dotati di fondo bombato e percorsi al loro interno da un serpentino anch'esso in vetro per la refrigerazione.

Questa avviene tramite flusso di glicole etilenico opportunamente raffreddato da criostato e interessa unicamente i vapori di reazione, condensandoli ed evitando così perdite di reagenti. (Figure 4 e 5).



Figure 4 e 5: immagini dei reattori utilizzati

La procedura utilizzata per la messa a punto delle reazioni è stata sempre la medesima: si caricano i reagenti, si fanno solubilizzare a vicenda in maniera completa in un bagno d'olio a 50 °C, si effettuano i prelievi iniziali (tempo zero), quindi si aggiunge il catalizzatore e si pone il reattore in un bagno d'olio termostato alla temperatura desiderata, nella maggior parte dei casi 210 °C.

La temperatura è stata monitorata e mantenuta costante mediante un termostato, dotato di una termocoppia immersa nel bagno ad olio in cui viene posto il reattore.

La temperatura più alta sperimentata ($T=250^{\circ}\text{C}$) è stata raggiunta invece mediante riscaldamento in bagno di sabbia.

La miscela reagente viene mantenuta sotto agitazione tramite ancoretta magnetica e in atmosfera inerte di azoto.

La temperatura del refrigerante viene mantenuta a 10°C dal criostato.

Le reazioni inoltre sono state tutte effettuate in massa (no-solvent reaction).

Questa scelta è stata resa possibile dal fatto che entrambi i reagenti hanno una bassa temperatura di fusione (T_f fenolo = $40,8^{\circ}\text{C}$ e T_f etilencarbonato = $34-37^{\circ}\text{C}$), e successivamente si comportano essi stessi come solventi per i prodotti più alto fondenti.

Le quantità di catalizzatore sono sempre espresse in percentuale di peso rispetto al fenolo, che nella maggior parte dei casi costituisce il reagente limitante.

5.2 Caratterizzazione dei prodotti sintetizzati

Le analisi dei prodotti di reazione sono state effettuate mediante l'uso di diverse tecniche cromatografiche e spettroscopiche.

In primo luogo sono state utilizzate TLC di silice supportate su alluminio e colonne cromatografiche utilizzando silice flash di dimensioni da 4.0 a $6.3\ \mu\text{m}$; successivamente si è passati all'utilizzo di tecniche e strumentazioni più complesse.

Queste sono state essenzialmente:

- gas cromatografia (GC);
- gas cromatografia e massa (GC-MS);
- risonanza magnetica nucleare (NMR).

Infine un'altra tecnica che è stata utilizzata, al fine di studiare ed analizzare il rilascio di sodio da parte delle Na mordeniti all'interno della miscela di reazione, è stata la spettroscopia di assorbimento atomico.

5.2.1 Analisi mediante gas cromatografia

Il gas cromatografo utilizzato è caratterizzato da una colonna capillare AGILENT HP-1 (99% dimetilsilossano e 1% fenile, 30m X 320 μm X 0.25 μm); il gas carrier è idrogeno e viene utilizzato un detector FID (Flame Ionisation Detector) alla temperatura di 280°C.

L'iniettore è alla temperatura di 250°C ed in modalità split (50:1).

Il volume iniettato dalla siringa per ogni analisi è di 1 μL .

La programmata di temperatura utilizzata è stata la seguente:

50°C (2 minuti), rampa di 10°C/min fino a raggiungere i 120°C per poi aumentare a 25°C/min fino a 280°C (mantenuta per 3 minuti).

I flussi utilizzati sono stati i seguenti:

- flusso all'iniettore: 108 mL/min H₂;
- flusso al FID: 40 mL/min H₂ e 450 mL/min di aria.

I prelievi effettuati ai fini delle analisi dei batch di reazione sono stati effettuati tutti utilizzando lo stesso metodo.

Senza staccare la reazione dal bagno, mantenendolo quindi sotto agitazione magnetica, si preleva tramite pipetta una piccola aliquota di miscela reagente, di questa se ne prelevano tramite micropipetta 50 μL e si portano a volume in un matraccio da 10 mL con acetone per HPLC.

Di questa ne viene poi filtrata un'aliquota (circa 2 mL) con filtro per siringa in PTFE con maglie da 0,45 μm e iniettata al GC tramite autocampionatore.

Un cromatogramma esemplificativo, risultato di un'analisi di una prova di leaching della SAR-200 a fine reazione, è riportato in figura 6.

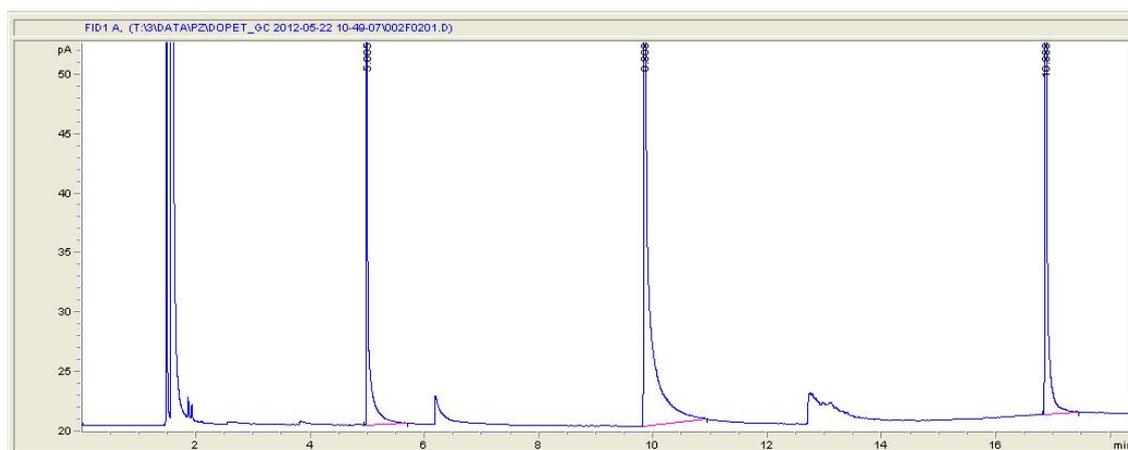


Figura 6: cromatogramma risultante ad un'analisi al gas cromatografo

Si osserva come il primo picco a circa due minuti sia quello del solvente utilizzato per l'analisi (acetone e residui di metanolo di lavaggio della siringa), successivamente escono i reagenti, rispettivamente l'etilencarbonato ($T_{eb}=248^{\circ}\text{C}$) a 5 minuti ed il fenolo ($T_{eb}=184^{\circ}\text{C}$) a poco più di 6 minuti.

Successivamente esce il prodotto 2-fenossietanolo ($T_{eb}=245^{\circ}\text{C}$) a 10 minuti, il sottoprodotto BIS ($T_{eb}=298^{\circ}\text{C}$) a 13 minuti ed infine il sottoprodotto pesante, il DIMERO che esce oltre i 16 minuti.

5.2.2 Analisi alla GC-massa

La gas massa (GC/MS) è l'unione di due tecniche analitiche complementari.

Da una parte la gas-cromatografica (GC) e dall'altra la spettrometria di massa (MS); in questo modo sono possibili determinazioni sia qualitative che quantitative di numerose sostanze, principalmente organiche, relativamente non troppo polari e caratterizzate da una temperatura di ebollizione al di sotto dei 300°C circa.

Il risultato dell'analisi è un cromatogramma, con indicazione della frammentazione della massa, punto per punto.¹⁷

Il riconoscimento degli analiti avviene essenzialmente per confronto degli spettri della frammentazione delle molecole con spettri già noti presenti nei database (library), che sono stati pubblicati dal NIST (National Institute of Standards and Technology).

In particolare si è utilizzata la seguente strumentazione.

- GC: colonna apolare HP-5 (95% dimetilsilossano e 5% fenile, 30 m X 320 μm),
- MS: Agilent Technologies 5973 inert.

I valori dei parametri strumentali sono stati i seguenti.

- T iniettore: 270°C ;
- Gas carrier: He;
- Iniettore in modalità: split (50:1);
- Volume iniettato dalla siringa: 0,5 μL ;
- Programmata di temperatura della colonna: 50°C (1 minuti), $50\text{-}260^{\circ}\text{C}$ ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 20 minuti),
- Flusso iniettore: 53.9 mL/min He

Di seguito sono riportate le frammentazioni GC-MS dei composti ottenuti.

- 2-fenossi-1-etanolo, (2-fenox), m/z: $M_1=138$, $M_2=107$, $M_3=94$;
- 2-(2-fenossietossi)etanolo, (BIS), m/z: $M_1=182$, $M_2=121$, $M_3=94$;
- 2-[2-(2-fenossietossi)etossi]etanolo, (TRIS), m/z: $M_1=226$, $M_2=151$, $M_3=133$;
- Bis(2-fenossietil)carbonato (DIMERO), m/z: $M_1=302$, $M_2=209$, $M_3=121$.

5.2.3 Analisi NMR

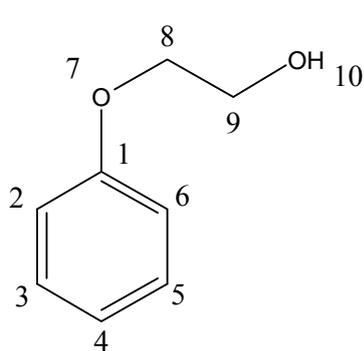
Gli spettri NMR sono stati acquisiti a 25°C, in cloroformio deuterato come solvente. I chemical shifts sono espressi in ppm dal tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno. La frequenza della radiazione elettromagnetica per il protone è di 300 MHz mentre quella per il carbonio è di 75 MHz.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei composti sono stati registrati usando i seguenti parametri sperimentali: pulse width (45°): 5 ms, delay: 3s, numero di transienti: 16.

Di seguito vengono riportate nuovamente le strutture dei composti ottenuti e le rispettive analisi sia $^1\text{H-NMR}$ sia $^{13}\text{C-NMR}$.

Nota: la numerazione utilizzata per l'assegnazione dei segnali non corrisponde alla numerazione IUPAC.

- **2-fenossi-1-etanolo (Figura 7):**



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

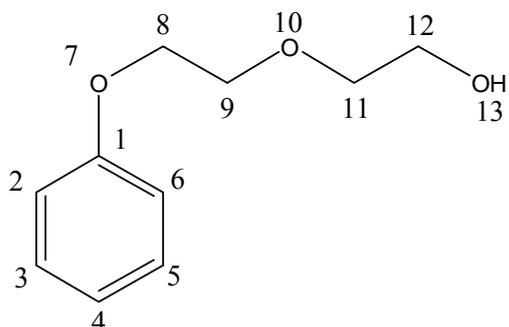
7.34-7.25 (m, 2H, C 3-5), 7.00-6.89 (m, 3H, C 2-6-4), 4.09 (t, 2H, C 8), 3.96 (t, 2H, C 9), 2.04 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

158 (C 1), 129 (C 3-5), 121 (C 4), 114 (C 2-6), 69 (C 8), 61 (C 9).

Figura 7: struttura del 2-fenossi-1-etanolo

- **2-(2-fenossietossi)etanolo, (BIS), (Figura 8):**

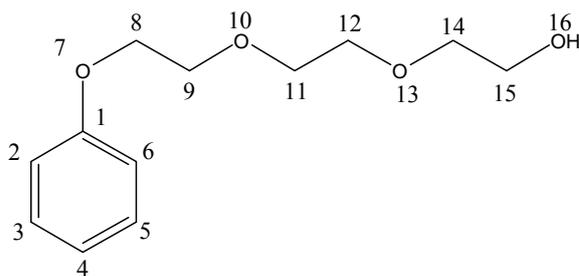


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

come lo spettro del 2-fenossietanolo con l'aggiunta di due tripletti dei C 11 e 12 a 3.69 e 3.59 ppm.

Figura 8: struttura del 2-(2-fenossietossi)etanolo, (BIS)

- **2-[2-(2-fenossietossi)etossi]etanolo, (TRIS), (Figura 9):**



In questo caso il segnale NMR dovuto ai tripletti dei nuovi C 14-15 è impossibile da distinguere perché sovrapposto dagli altri CH₂ e da segnali di sottoprodotti in quella zona dello spettro.

Identificazione avvenuta tramite GC-MS.

Figura 9: struttura del 2-[2-(2-fenossietossi)etossi]etanolo, (TRIS)

- **Bis(2-fenossietil)carbonato, (DIMERO), (Figura 10):**

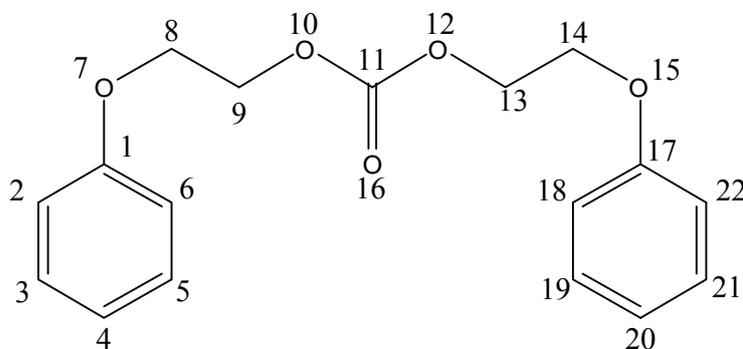


Figura 10: struttura del Bis(2-fenossietil)carbonato (DIMERO)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

7.32-7.25 (m, 2H, C 3-5), 7.00-6.89 (m, 3H, C 2-6-4), 4.52 (t, 2H, C 8), 4.21 (t, 2H, C 9).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm):

158 (C 1), 155 (C 11), 129 (C 3-5), 121 (C 4), 114 (C 2-6), 66 (C 8), 65 (C 9).

In particolare, nell'analisi di questi ultimi spettri, la mancanza di un segnale allargato idrossilico, assieme al fatto che i due CH₂ siano così deschermati e che non vi sia alcun segnale sdoppiato suggerisce, ovviamente tenendo conto dei reagenti utilizzati, la formazione di un dimero.

L'analisi al carbonio mediante l'utilizzo dei DEPT ha poi dimostrato che il nuovo segnale a 155 ppm è un carbonio quaternario; questo, assieme all'analisi mediante GC-MS, è sufficiente a convalidare l'ipotesi di struttura riportata in figura.

5.3 Analisi del leaching di sodio mediante assorbimento atomico

Al fine di valutare il rilascio effettivo di sodio da parte delle Na mordeniti, sono state effettuate analisi di assorbimento atomico sia sulle miscele di reazione che sulle miscele risultanti dalle prove di leaching (che hanno quindi subito un'ulteriore ciclo di reazione a 210°C in assenza di catalizzatore).

Il catalizzatore solido viene separato tramite filtrazione con filtro per siringa in PTFE con maglie da 0,20µm.

L'analisi del sodio all'assorbimento atomico è tutt'altro che banale.

Questo metallo alcalino infatti è presente in maniera abbondante sulla crosta terrestre e costituisce un contaminante difficilmente eliminabile dalle analisi.

Consapevoli di queste problematiche e del limitato tempo a disposizione, la nostra analisi si prefiggeva lo scopo di ottenere un ordine di grandezza che potesse essere utilizzato come indicazione per spiegare certi andamenti di reazione ottenuti sperimentalmente, piuttosto che l'ottenimento di un accurato dato analitico.

Al fine di limitare al massimo la contaminazione, in grado di alterare i risultati delle analisi e data la non disponibilità di matracci in PTFE, ci si è proposti di seguire i seguenti accorgimenti:

- pulizia scrupolosa della vetreria utilizzata, sono stati effettuati lavaggi con acido nitrico e successivamente con acqua bidistillata fino a neutralità;
- utilizzo di un numero minimo di passaggi, al fine di minimizzare errori e contaminazioni.

Ad aumentare la difficoltà della nostra analisi ha contribuito l'impossibilità di utilizzare l'acqua per solubilizzare i nostri campioni. Infatti il 2-fenossietanolo, come pure i sottoprodotti pesanti della reazione, sono insolubili in acqua.

Si è così scelto di utilizzare un solvente organico: il 2-propanolo.

Questa scelta è stata dettata da una parte dall'immediata disponibilità di questo solvente, dall'altra dal fatto che, da una prima analisi esso risulta quello caratterizzato dal minore contenuto di sodio e da una temperatura di ebollizione non troppo elevata ($T_b = 81-83^\circ\text{C}$).

La scelta di utilizzare un solvente organico inoltre non ci ha permesso di utilizzare l'analisi di assorbimento atomico in fiamma, in quanto l'alcool bruciando genera specie organiche ossidate che contribuiscono ad alterare e a rendere incostante l'assorbimento proprio della fiamma.

Si è così scelto di utilizzare l'assorbimento atomico in fornello di grafite.

Questa tecnica permette di trascurare il problema del diverso solvente; infatti il campione viene depositato all'interno tramite un capillare, successivamente si alimenta corrente elettrica nel tubo di grafite e se ne sfrutta la resistenza per scaldarlo fino a raggiungere temperature fino a 2500°C , l'ambiente interno è riducente e attraversato da gas inerte (argon).

Come sorgente della radiazione si è utilizzata la lampada a catodo cavo multicomponente sodio e potassio (Na e K).

Tutti i campioni sono stati preparati mediante una singola diluizione prelevando $50\mu\text{L}$, tramite micropipetta, e portando a volume con propanolo in un matraccio da 5mL .

E' stata dapprima effettuata un'analisi preliminare di uno dei campioni, allo scopo di stimare l'intervallo di concentrazione.

A causa all'eccellente sensibilità dell'analisi condotta con fornello di grafite, l'analisi svolta utilizzando la riga principale per il sodio, a $589,6\text{ nm}$, ha portato ad assorbimenti eccessivi, nettamente fuori scala.

Invece che diluire ulteriormente le soluzioni preparate, andando così ad aumentare notevolmente il numero delle operazioni e di conseguenza l'errore, si è scelto di utilizzare una radiazione di lunghezza d'onda diversa, corrispondente ad una riga di assorbimento del sodio meno sensibile: quella a $330,3\text{ nm}$.

In questo modo i valori ottenuti si sono rivelati accettabili (ordine di grandezza delle decine di ppb).

L'insolubilità dei più comuni sali inorganici del sodio nell'isopropanolo ci ha impedito la preparazione di una retta di taratura in questo solvente.

Si è così passati alla preparazione di una soluzione a concentrazione nota di sodio (500 ppb) in acqua bidistillata, tramite diluizione di uno standard commerciale di nitrato di sodio (1000 ppm). Dalla soluzione così preparata, lo strumento stesso, tramite auto campionatore e diluizioni successive, ha ricavato la retta di taratura.

Di conseguenza successivamente per ogni campione i valori ottenuti di assorbanza sono stati prima sottratti del valore del bianco, relativo all'assorbimento del solo solvente isopropanolo, andando poi a ricavare dalla retta il valore di concentrazione.

Questo non necessita di correzioni relative alla diversa densità del solvente, in quanto la concentrazione ottenuta viene espressa come massa su unità di volume ($\mu\text{g/L}$).

Lo strumento ed i parametri utilizzati sono stati i seguenti.

- Strumento utilizzato: SpectrAA-100 della Varian dotato di autocampionatore, fornello di grafite GTA 110.
- Volume delle iniezioni:
 - 10 μL di standard + 5 μL di acqua bidistillata di lavaggio;
 - 10 μL di campione + 5 μL di isopropanolo di lavaggio.
- Vengono eseguite due letture per ogni standard della retta di calibrazione e almeno sei letture ripetute per ogni campione.
- Analisi eseguita in flusso di argon: 3 L/min.
- Sono state eseguite diverse pulizie del fornello tramite "TUBE CLEAN" (rapido riscaldamento del fornello) tra un'iniezione e l'altra.
- La rampa di temperatura utilizzata è illustrata nella tabella seguente. (Tabella 7).

Step No	Temperatura (°C)	Tempo (sec)	Flusso di gas (L/min)	Tipo di gas	Lettura	Archiviazione
1	75	20,0	3,0	Argon	No	No
2	85	25,0	3,0	Argon	No	No
3	95	35,0	3,0	Argon	No	No
4	120	10,0	3,0	Argon	No	No
5	700	5,0	3,0	Argon	No	No
6	700	1,0	3,0	Argon	No	No
7	700	2,0	0,0	Argon	No	Si
8	2000	0,9	0,0	Argon	Si	Si
9	2000	2,0	0,0	Argon	Si	Si
10	2000	2,0	3,0	Argon	No	Si

Tabella 7: rampa di temperatura utilizzata nell'analisi all'assorbimento atomico in fornello di grafite

Sono visibili in tabella i tre stadi principali del riscaldamento:

- essiccamento, rimozione del solvente (step da 1 a 4);
- pirolisi, incenerimento delle molecole organiche (step da 5 a 7);
- atomizzazione (step da 8 a 10).

Di seguito è mostrata un immagine dello strumento utilizzato, in cui è visibile anche il sistema di auto campionamento.



Figura 11: fotografia dello strumento di assorbimento atomico

6. Bibliografia

- ¹ K. Weissermel, H. J. Arpe, C. R. Lindley (2003). Industrial organic chemistry, Wiley-VCH.
- ² B. Mertz, O. Davidson, R. Swart, J. Pan (2001). The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge UK.
- ³ M. Aresta, A. Dibenedetto (2007). Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, Dalton Trans., 2975-2992.
- ⁴ M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs (2010). The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. Energy Environ. Sci., 3, 43-81.
- ⁵ E. A. Quadrelli, G. Centi, J. L. Duplan, S. Perathoner (2011). Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large Scale Technologies with Industrial Potential, ChemSusChem, 4, 9, 1194-1215.
- ⁶ P. Tundo, M. Selva (2002). The Chemistry of Dimethyl Carbonate. Acc. Chem. Res, 35, 706-716.
- ⁷ M. Selva (2007). Green approaches to highly selective processes: Reaction of dimethyl carbonate over both zeolites and base catalysts, Pure Appl. Chem., 79, 1855-1867.
- ⁸ D. Garbe, Haarmann, Reimer GmbH, Holzminden (2005). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 6, 46.
- ⁹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenoxyethanol>.
- ¹⁰ US Patent, 3525773, 1970
- ¹¹ US Patent, 3354227, 1967
- ¹² US Patent, 2852566, 1958
- ¹³ J. Weitkamp (1999). Zeolites and catalysis, Solid State Ionics, 131, 175-188.
- ¹⁴ http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/Zeoliti_11/applicazioni.htm
- ¹⁵ M. Aresta, A. Dibenedetto (2007). Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, Dalton Trans., 2975-2992.
- ¹⁶ <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/mordenite.aspx>.
- ¹⁷ <http://www.pa.ingv.it/laboratori/gasmassa/gasmassa.html>.